

JAN 24 1947

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
**H. GEIGER**

115. BAND. 1. UND 2. HEFT

MIT 52 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 13. JANUAR 1940)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1940

Die

## Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

### Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

genügen:

#### Richtlinien

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

## Deutung der langwelligen UR-Emission ( $300\ \mu$ ) des Quecksilberhochdruckbogens als Temperaturstrahlung.

Von **W. Dahlke** in Jena.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1939.)

Unter der Voraussetzung eines lokalen thermischen Gleichgewichts in der Hochdruckentladung wird eine Gleichung für die Intensität der UR-Emission abgeleitet. Diese Gleichung wird an Hand eines speziellen Modells diskutiert, das durch einen konstanten Absorptionskoeffizienten pro Längeneinheit charakterisiert ist. Das Modell liefert die Intensität der UR-Strahlung, ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge, der zugeführten Leistung, dem Dampfdruck, dem Entladungsdurchmesser und ihre Querschnittsverteilung in zum Teil quantitativer, zumindest aber qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Im Anschluß an die beiden vorhergehenden Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Abhängigkeit der UR-Strahlung verschiedener Hochdruckentladungen von experimentellen Parametern drängte sich unmittelbar der Wunsch auf, die früheren Ergebnisse von einem zusammenfassenden Gesichtspunkt aus zu verstehen. Bei einem derartigen Versuch einer theoretischen Deutung der experimentellen Ergebnisse schien es ratsam, auf die bereits vorhandene Theorie der Quecksilberhochdruckstrahlung<sup>2)</sup> zurückzugreifen. Der Grundgedanke dieser Theorie der optischen HgH-Strahlung von Elenbaas<sup>3)</sup> ist folgender:

Ohne auf Elementarprozesse, die sich in der HgH-Entladung abspielen, näher einzugehen, faßt man die Entladung phänomenologisch als ein Gebilde von hoher Temperatur auf, das sich in einem stationären Zustand befindet. Dieser Zustand wird dadurch aufrechterhalten, daß der Entladung Energie durch Elektronenleitung in Form von kinetischer Energie nachgeliefert wird. Infolge der hohen Temperatur und Gasdichte ist die Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen so groß, daß sich in der Entladung ein lokales thermisches Gleichgewicht einstellt. Durch die rein thermodynamische Gleichung von Saha wird dann das Mengenverhältnis zwischen Atomen und Elektronen in der Entladung bestimmt. Diese Elektronenzahl ist für den Elektrizitätstransport und damit für die Strom-

<sup>1)</sup> W. Dahlke, ZS. f. Phys. **114**, 205, 1939 (im folgenden mit I bezeichnet), und ebenda **114**, 672, 1939 (im folgenden mit II bezeichnet). — <sup>2)</sup> Im folgenden als HgH-Strahlung abgekürzt. — <sup>3)</sup> W. Elenbaas, Physica **1**, 673, 1934; **2**, 169, 757, 1935; vgl. auch W. Uytterhoven, Elektrische Gasentladungslampen, S. 270, Berlin, Jul. Springer, 1938.



Spannungscharakteristik von ausschlaggebender Bedeutung. Neben diesem Gleichgewicht zwischen Elektronen und Atomen besteht auch ein lokales thermisches Gleichgewicht zwischen normalen und angeregten Atomen. Daher weisen die angeregten Atome eine Boltzmann-Verteilung gemäß ihrer Anregungsenergie auf. Die Zahl der angeregten Atome wiederum bestimmt im wesentlichen die Intensität der von der Entladung emittierten Strahlung.

Im langwelligen UR sind die Verhältnisse viel undurchsichtiger, weil die Emissionszentren der UR-Strahlung nur ungenügend bekannt sind <sup>1) 2)</sup> und über die Höhe der Anregungsniveaus überhaupt nichts ausgesagt werden kann. Infolgedessen läßt sich der Zusammenhang zwischen Strahlung und Strahlungszentren nicht wie im optischen Gebiet rein theoretisch durch eine Boltzmann-Verteilung erfassen. Jedoch scheint hier ein anderer Weg gangbar zu sein: Wir halten daran fest, daß in der Entladung lokales thermisches Gleichgewicht herrscht und benutzen zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Strahlung und Strahlungszentren eine andere thermodynamische Gleichung, nämlich das Gesetz von Kirchhoff. Hierdurch wird die Unkenntnis der UR-Strahlungszentren auf eine experimentelle Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  pro Längeneinheit zurückgeführt. Leider liegen bisher nur sehr spärliche und verhältnismäßig ungenaue Absorptionsmessungen <sup>2) 3)</sup> vor, die einen exakten Schluß auf die Abhängigkeit des Koeffizienten  $\kappa$  von der Wellenlänge und den Entladungsbedingungen sowie auf seine Ortsabhängigkeit im Innern der Entladung nicht zulassen. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß bereits ein sehr einfaches, durch die Annahme  $\kappa = \text{const}$  (unabhängig vom Ort, von der Wellenlänge im langwelligen UR und von den Entladungsbedingungen) charakterisiertes Modell imstande ist, die vorliegenden Ergebnisse der Emissionsmessungen wenigstens qualitativ zu deuten.

#### *Ableitung der Strahlungsgleichung.*

Bei unserer Betrachtung gehen wir davon aus, daß in der Entladung lokales thermisches Gleichgewicht herrscht, und wenden für ein Volumenelement des angeregten Dampfes das Kirchhoffsche Gesetz an. Das Volumenelement habe die Gestalt eines Zylinders. Seine Achse falle in die Beobachtungsrichtung  $s$ , seine Länge sei  $ds$ , seine Endflächen seien  $dS$ . Die auf die eine Endfläche in Richtung der Achse auffallende Strahlung

---

<sup>1)</sup> J. Franck u. W. Grotrian, ZS.f. Phys. **4**, 89, 1921. — <sup>2)</sup> W. Kroebe, ebenda **50**, 114, 1929. — <sup>3)</sup> B. Koch, Ann. d. Phys. **33**, 335, 1938.



habe die Intensität  $I$ , bezogen auf das Einheitsintervall der Wellenlänge  $\lambda$ , die aus der anderen Endfläche austretende Strahlung die Intensität  $I + dI$ . Die den Raumwinkel  $d\omega$  erfüllende Strahlung erfährt also im Volumenelement pro Zeiteinheit den Energiezuwachs

$$dI \, dS \, d\omega.$$

Dieser Zuwachs setzt sich aus einem Absorptionsverlust

$$- \kappa I \, ds \, dS \, d\omega$$

und einem Emissionsgewinn

$$\kappa E_\lambda \, ds \, dS \, d\omega$$

zusammen.  $\kappa$  bedeutet den Absorptionskoeffizienten pro Längeneinheit,  $E_\lambda$  ist die Plancksche Strahlungsfunktion, die sich in unserem langwelligen Gebiet zu der Rayleigh-Jeansschen Funktion

$$E_\lambda = \frac{c \cdot k}{\lambda^4} \cdot T \quad (1)$$

vereinfacht. ( $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $k$  = Boltzmannsche Konstante,  $T$  = abs. Temperatur.) Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für den Strahlungszuwachs in der Beobachtungsrichtung  $s$  ergibt sich die Differentialgleichung:

$$\frac{dI}{ds} = \kappa (E_\lambda - I).$$

Führt man als neue Variable die „optische Dicke“

$$\tau = \int_0^s \kappa \, ds \quad (2)$$

ein, so lautet die Differentialgleichung:

$$\frac{dI}{d\tau} = E_\lambda - I.$$

Die Lösung dieser Gleichung für den Fall, daß an der Stelle  $\tau = 0$  die Strahlung  $I_0$  einfällt, ist dann:

$$I(\tau) = \int_0^\tau E_\lambda(t) e^{t-\tau} dt + I_0 e^{-\tau}.$$

Der zweite Summand der Lösung

$$I = I_0 e^{-\tau} \quad (3)$$

stellt denjenigen Bruchteil der einfallenden Strahlung  $I_0$  dar, der durch die Dicke  $\tau$  noch hindurchkommt.  $e^{-\tau}$  ist also die Durchlässigkeit der Dampfschicht  $\tau$  für die einfallende Strahlung  $I_0$ .

Der erste Summand der Lösung der Differentialgleichung

$$I_e(\tau) = \int_0^{\tau} E_{\lambda}(t) e^{t-\tau} dt$$

stellt die vom Dampf der optischen Dicke  $\tau$  in der Beobachtungsrichtung  $s$  emittierte Energie dar. Um diesen Ausdruck für die Strahlungsemission auszuwerten, ist es notwendig, auf die nach (1) für  $E_{\lambda}$  maßgebende Temperaturverteilung innerhalb der Lampe etwas näher einzugehen. Aus der Symmetrie der Entladung folgt unter Berücksichtigung des monotonen Anstiegs der Temperatur von der Lampenwandung zur Entladungsachse, daß  $E_{\lambda}$  seinen Maximalbeitrag für  $t = \tau/2$  liefert. Wie später noch gezeigt wird, ist in praktischen Fällen bei der Hg-Hochdruckentladung  $\tau < 2$ , so daß sich im Integranden  $t - \tau$  näherungsweise durch seinen Mittelwert  $-\tau/2$  ersetzen läßt. In erster Näherung folgt daher mit (1) für die in der Beobachtungsrichtung  $s$  emittierte Strahlung:

$$\left. \begin{aligned} I_e(\tau) &= \frac{c \cdot k}{\lambda^4} \cdot \Theta, \\ \Theta &= \tau e^{-\frac{\tau}{2}} \cdot \bar{T}, \\ \bar{T} &= \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} T(t) dt. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Gleichung (4) läßt sich anschaulich deuten: Der angeregte Hg-Dampf strahlt ebensoviel wie ein einheitlicher Körper von der schwarzen Temperatur  $\Theta$ , dessen wahre Temperatur  $\bar{T}$  ist, und der das relative Emissionsvermögen  $\tau e^{-\frac{\tau}{2}}$  besitzt.

#### *Diskussion der Gleichungen (3) und (4).*

Für unser spezielles Modell soll  $z = \text{const}$  sein und daher

$$\tau = z s \quad (2a)$$

( $s$  = wirksame Schichtdicke). Unter dieser Annahme wollen wir die Gleichungen (3) und (4) genauer diskutieren und mit den Experimenten vergleichen.

*Absorption* [Gleichung (3)]: Für Strahlen, die senkrecht durch die Entladungsachse gehen, gilt für einen bestimmten Lampendurchmesser  $2R$

$$\tau = \kappa \cdot 2R = \text{const.}$$

Infolgedessen ist auch die Durchlässigkeit

$$e^{-\tau} = \text{const}$$

unabhängig von Wellenlänge, Temperatur und Dichte. Mit diesem Ergebnis lassen sich die Absorptionsmessungen von Koch und Kroebel (a. a. O.) durchaus vereinbaren:

1. Nach Koch beträgt die Durchlässigkeit der Osram-Normallampe<sup>1)</sup> für die spektral nicht zerlegte Gesamtstrahlung und innerhalb größerer Versuchsfehler auch für die Wellenlängen 220 und 310  $\mu$  etwa 30%. Aus dem Innendurchmesser der Lampe  $2 \cdot R = 1,8 \text{ cm}$  folgt hieraus  $\kappa = 0,67 \text{ cm}^{-1}$ .

2. Nach Kroebel erreicht die Durchlässigkeit für Hg-Dampf auch bei anderen Anregungsbedingungen, insbesondere bei anderer Gastemperatur und Dichte, ungefähr den gleichen Wert von 30%.

*Emission* [Gleichung (4)]. 1. *Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$* : Für eine Lampe unter gegebenen Bedingungen folgt aus (4):

$$I_e(\lambda) \sim \frac{1}{\lambda^4}.$$

Das Modell besitzt also die gleiche spektrale Energieverteilung wie ein schwarzer Körper. Das war aber gerade das Resultat der früheren Emissionsmessung an der Normallampe in II, Fig. 3. Dieses Resultat erlaubt uns, durch Integration von (4) nach  $\lambda$  auch Aussagen über die Strahlung in einem größeren Wellenlängengebiet, etwa der spektral nicht zerlegten Gesamtstrahlung zwischen 150 und 400  $\mu$ , zu machen, wenn die Abhängigkeit der Strahlung von den Entladungsbedingungen für eine einzige Wellenlänge und damit auch  $\Theta$  bekannt ist.

2. *Abhängigkeit von der Temperatur  $\bar{T}$  (Leistung, Dampfdruck)*: Zur weiteren Prüfung der Formel (4) wollen wir zunächst die mittlere Temperatur  $\bar{T}$  längs einer Beobachtungsrichtung  $s$  berechnen. Diese Richtung  $s$  möge im Abstand  $x$  senkrecht zur Entladungsachse verlaufen. Den Durchmesser des Modells setzen wir gleich dem Innendurchmesser  $2 \cdot R$  der jeweils betrachteten Lampe.

<sup>1)</sup> H. Krefft, F. Rößler u. A. Rüttenauer, ZS. f. techn. Phys. 18, 20, 1937.



Nach Elenbaas<sup>1)</sup> ist die Maximaltemperatur  $T_{max}$  in der Entladungsachse bestimmt durch die Formel:

$$T_{max} = 6025 \left( \frac{L}{8,75 + 5,75 m} \right)^{0,1}, \quad \text{für } L > 20 \text{ Watt/cm.}$$

Hierin bedeutet  $L$  die pro cm Bogenlänge zugeführte elektrische Leistung in Watt/cm und  $m$  die pro cm Bogenlänge verdampfte Hg-Menge in mg. In der Hochdruckentladung beträgt die Wandtemperatur:

$$T_w \simeq \frac{1}{7} T_{max}.$$

Berücksichtigt man ferner, daß die Gastemperatur als Funktion des Achsenabstands  $r$ , aufgetragen für  $r = 0$ , eine horizontale Tangente besitzt, so liegt folgende Interpolationsformel nahe:

$$T(r) = T_{max} - \frac{T_{max} - T_w}{R^2} \cdot r^2 = T_{max} \left( 1 - \frac{6}{7} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right).$$

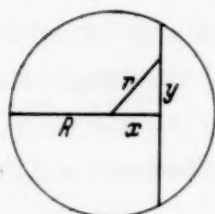


Fig. 1.

Setzt man

$$r^2 = x^2 + y^2$$

(Fig. 1), so ergibt sich

$$T(r) = T_{max} \left( 1 - \frac{6}{7} \left( \frac{x}{R} \right)^2 - \frac{6}{7} \left( \frac{y}{R} \right)^2 \right).$$

Hieraus folgt für die mittlere Temperatur  $\bar{T}(x)$  in der Beobachtungsrichtung  $s$  mit dem Abstand  $x$  von der Achse:

$$\bar{T}(x) = T_{max} \left( \frac{5}{7} - \frac{4}{7} \left( \frac{x}{R} \right)^2 \right). \quad (5)$$

Nach (2a), (4) und (5) läßt sich die UR-Strahlung eines Kegels, der in der Entladungsachse seine Spitze hat, für den daher  $x = 0$  gilt, leicht berechnen, wenn  $T_{max}$  bekannt ist. Da im stationären Zustand der Normallampe  $T_{max} \simeq 6000^\circ \text{ abs.}$ ,  $R = 0,9 \text{ cm}$  und  $\kappa = 0,67 \text{ cm}^{-1}$  ist, ergibt sich:

$$I_e = \frac{c \cdot k}{\lambda^4} \cdot \Theta, \quad \Theta \simeq 3000^\circ \text{ abs.}$$

D. h. ein Strahlungskegel, dessen Spitze in der Entladungsachse der Normallampe liegt, müßte ebensoviel emittieren, wie ein schwarzer Körper von  $3000^\circ \text{ abs.}$  Dieses theoretische Ergebnis läßt sich an Hand des in II, Fig. 1 und 3 gemessenen Verhältnisses 1 : 10 der Strahlungsintensitäten des Glasrohres und der Entladung in der Normallampe leicht nachprüfen. Setzt man die Temperatur des Glasrohres zu ungefähr  $500^\circ \text{ C}$  an, so folgt unter Annahme eines vernünftigen Reflexionsvermögens für das Glasrohr, daß die Strahlung

<sup>1)</sup> W. Elenbaas, Physica 2, 762, 1935.

der Normallampe eine schwarze Temperatur von  $\Theta \simeq 4000^\circ$  abs. besitzt. Die experimentellen Fehlerquellen bei der letzten Abschätzung sind allerdings zu groß, um festzustellen, ob die Abweichung der beiden Ergebnisse als reell anzusprechen ist. B. Koch (l. c. S. 355) schätzte auf Grund seiner Messungen  $\Theta \simeq 2500^\circ$  abs.

Untersuchen wir jetzt die Abhängigkeit der Emission eines solchen Strahlungskegels von der zugeführten Leistung  $L$  und dem Dampfdruck bzw. der Hg-Menge  $m$ . Aus (4) und (5) folgt:

$$I_e(L, m) \sim \Theta \sim T_{max} \sim \left( \frac{L}{8,75 + 5,75 m} \right)^{0,1}.$$

Diese Gleichung wurde wieder an der Normallampe geprüft. Während die Brennspannung der Lampe konstant 132 Volt betrug, wurde die Stromstärke  $i$  zwischen 1,5 und 3,1 Amp.

variiert. Da also  $m = \text{const}$ , und  $L = i \cdot \text{const}$ , vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$I_e(i) = \text{const} \cdot i^{0,1}.$$

In der Tat ließ sich für die drei Wellenlängen 220, 280 und 320  $\mu$  ein geringer gleichmäßiger Gang mit der Stromstärke  $i$  feststellen.

Insbesondere wurde die Intensität im spektralen Maximum bei 220  $\mu$  und  $i = 1,5, 1,9, 2,3,$

3,1 Amp. Stromstärke gemessen. Die Mittelwerte von je 60 Ausschlägen pro Meßpunkt sind in Fig. 2 als Kreise eingezeichnet. Ferner ist eingetragen die theoretische Kurve  $\text{const} \cdot i^{0,1}$ , ausgezogen für  $L > 20$  Watt/cm und gestrichelt für  $L < 20$  Watt/cm. Die Konstante der Gleichung wurde dadurch festgelegt, daß die Kurve durch den Meßpunkt bei 2,3 Amp. gezogen wurde. Oberhalb 1,9 Amp., also im eigentlichen Gültigkeitsbereich der Formel, liegen die Meßpunkte genau auf der berechneten Kurve. Unterhalb 1,9 Amp., wo die Elenbaassche Formel für  $T_{max}$  nicht mehr genau gilt, liegen die Meßpunkte tiefer als die extrapolierte Kurve. (Experimentelle Meßgenauigkeit  $\pm 0,03$  mm.)

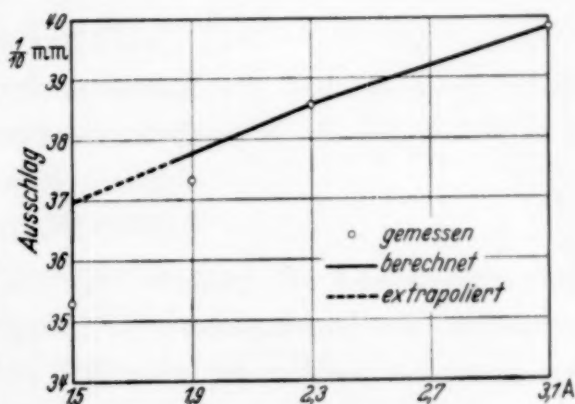


Fig. 2. UR-Emission ( $\lambda = 220 \mu$ ) der Osram-Hg-Normallampe in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Die Abhängigkeit der Strahlungsemission vom Dampfdruck bzw. von der Hg-Menge  $m$  läßt sich qualitativ an der Messung (I, Fig. 1) der Gesamtstrahlung der Hg-Lampe mit flüssigen Hg-Elektroden prüfen. Hier war

gefunden worden, daß die Intensität unterhalb 0,5 Atm. Dampfdruck verhältnismäßig schnell ansteigt, sich darüber aber einem Grenzwert nähert. Dieser Verlauf stimmt mit dem von Elenbaas angegebenen schematischen Temperaturverlauf<sup>1)</sup> der Hg-Hochdruckentladung in Abhängigkeit vom Dampfdruck qualitativ gut überein.

3. *Abhängigkeit von der „optischen Dicke“  $\tau$  (Entladungsdurchmesser, Querschnittsverteilung)*: Zwecks Vergleich der UR-Emission von Lampen mit verschiedenen Querschnitten (I, Tabelle 1) wollen wir nur Strahlen betrachten, die näherungsweise senkrecht durch die Entladungsachse gehen und ferner annehmen, daß die mittleren Temperaturen dieser Lampen übereinstimmen, was ungefähr zutreffen wird:

$$x = 0, \tau = z \cdot 2 R, \bar{T} = \text{const.}$$

(4) vereinfacht sich dann zu:

$$I_e(R) \sim R e^{-zR}.$$

Diese Funktion hat ein Maximum für  $R_{\max} = 1,5$  cm. Mit dem Wert  $R = 0,9$  cm für die Normallampe ergibt sich:

$$\frac{I_e(R = 0,9)}{I_e(R = R_{\max})} = 0,9.$$

Hiermit läßt sich ein früheres Ergebnis (I, Tabelle 1), nach dem bei Vergrößerung des Durchmessers der Lampen über 2 cm hinaus bis zu 5,5 cm die Intensität nicht mehr wesentlich ansteigt, gut vereinbaren. Berechnen wir schließlich noch die Intensität für die früher untersuchte Lampe (I, Tabelle 1, Lampe  $L_1$ ) mit geringem Querschnitt. Setzen wir bei dieser Lampe mit nicht kreisförmigem Querschnitt die im Mittel wirksame Schichtdicke zu 0,3 cm an, so folgt

$$\frac{I_e(R = 0,15)}{I_e(R = 0,9)} = 0,28.$$

Dieses Ergebnis ist ebenfalls in brauchbarer Übereinstimmung mit dem Versuchsergebnis 0,35.

Nummehr wollen wir versuchen, über die Querschnittsverteilung bei der Normallampe etwas auszusagen. Ersetzen wir in (2a)  $s$  durch  $R$  und  $x$ , so nimmt (4) folgende Form an:

$$I_e(x) = \text{const} \cdot \sqrt{R^2 - x^2} \cdot e^{-z \sqrt{R^2 - x^2}} \cdot \bar{T}(x)$$

und nach (5):

$$\bar{T}(x) = \text{const} \cdot \left( \frac{5}{7} - \frac{4}{7} \left( \frac{x}{R} \right)^2 \right).$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. Uytterhoven, Elektrische Gasentladungslampen, S. 271. Berlin, Jul. Springer, 1938.



Der berechnete Quotient  $I_e(x) : I_e(0)$  ist in Fig. 3 gestrichelt in Prozenten gezeichnet. Die gemessene Verteilung (I, Fig. 9) ist ausgezogen eingetragen. Es treten zwar systematische Abweichungen zwischen den beiden Kurven auf, im großen und ganzen wird jedoch der Verlauf richtig dargestellt. Es läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob die Abweichung der beiden Kurven von der Idealisierung  $\kappa = 0,67 \text{ cm}^{-1}$  oder von der Ungenauigkeit der Approximation der Temperaturverteilung in der Lampe herrührt.

Als letztes soll jetzt die Gesamtstrahlung der Normallampe abgeschätzt werden. Zur Vereinfachung der Rechnung sei angenommen, daß bei der angewandten Filterung nur diejenige Strahlung der Lampe einen wesentlichen Beitrag liefert, deren Wellenlänge größer als  $150 \mu$  ist. Auf Grund der vorhergehenden Überlegungen besitzt ein Strahlungskegel, dessen Spitze in der Entladungsachse liegt, eine schwarze Temperatur  $\Theta \approx 3000^\circ \text{ abs.}$ , die schwarze Temperatur anderer Kegel ist entsprechend der Querschnittsverteilung kleiner. Berücksichtigt man ferner, daß die mittlere Durchlässigkeit der 1 mm starken Quarzwand der Lampe für die spektral nicht zerlegte Gesamtstrahlung 70% beträgt, so dürfte die Normallampe im langwelligen UR ebensoviel Strahlung emittieren wie ein schwarzer Körper von den Dimensionen der Lampe und einer Temperatur von etwa  $1500^\circ \text{ abs.}$  Durch Integration von (4) nach  $\lambda$  ergibt sich hieraus für die Gesamtstrahlung der Wert  $10^{-2}$  Watt. Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit dem Meßergebnis von etwa  $10^{-2}$  Watt (vgl. I, S. 214).

Aus der verhältnismäßig guten Übereinstimmung zwischen den theoretisch abgeleiteten Ergebnissen und den experimentellen Resultaten läßt sich mit einiger Sicherheit schließen, daß es sich bei der langwelligen UR-Emission der HgH- (und ähnlicher Cd- und Zn-)Entladungen um eine Temperaturstrahlung handelt. Zweifelhaft dagegen bleibt, ob die Annahme  $\kappa = \text{const}$  und insbesondere die hierdurch geforderte Ortsunabhängigkeit tatsächlich streng erfüllt ist; denn in der Formel (4), die zur experimentellen Prüfung benutzt wurde, treten nur räumliche Mittelwerte  $\tau$  des Absorptionskoeffizienten auf. Immerhin darf man wohl damit rechnen, daß der Absorptionskoeffizient  $\kappa$  innerhalb der Entladung nicht allzu sehr variiert. Das bedingt eine einigermaßen gleichmäßige Verteilung der

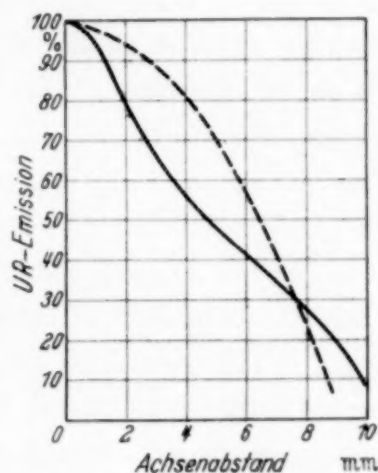


Fig. 3. UR-Emissionsverteilung in der Normallampe, — gemessen (korr.) — — — berechnet.

UR-Emission (relativ zum schwarzen Körper) über den Querschnitt der Entladung. An diese Folgerung lassen sich einige Überlegungen über die Natur der Strahlungsträger anknüpfen. Neutrale bzw. angeregte Atome kommen als Emissionszentren infolge ihrer bekannten ungleichmäßigen Querschnittsverteilung sicher nicht in Betracht. Dagegen ist es denkbar, daß die nach Franck und Grotrian<sup>1)</sup> sowie Kroebe<sup>2)</sup> als Träger zu betrachtenden metastabilen Moleküle (bestehend aus neutralen und angeregten Atomen) eine gleichmäßige Verteilung aufweisen, insbesondere, wenn man ihre Erzeugung durch Fluoreszenzstrahlung<sup>3)</sup> berücksichtigt. Andererseits wird dieser Auffassung durch die vorliegenden Arbeiten eine wichtige experimentelle Grundlage entzogen, weil hiernach die UR-Emission als ein Kontinuum mit der Verteilung eines schwarzen Körpers aufzufassen ist, und die spektralen Maxima bei 220 und 320  $\mu$  sich nicht mehr als zwei Zweige eines Rotationsschwingungsspektrums, das durch metastabile Moleküle hervorgerufen wird, deuten lassen. Die Emissionszentren dieses Kontinuums können daher auch gänzlich anderer Art sein. So sind z. B. nach Steenbeck<sup>4)</sup> in verschiedenen Hochdruckentladungen Schwingungen des Entladungsplasmas zu erwarten, deren Wellenlänge im langwelligen UR liegen müßte. Allerdings ist es unter dieser Annahme schwierig, die Ortsabhängigkeit der Strahlungsemission im Innern der Entladung zu verstehen. Zur Zeit läßt sich noch keine endgültige Antwort auf die Frage nach den Trägern der langwelligen UR-Emission geben. Gerade weil die Emission der HgH-Entladung so sehr einem grauen Körper ähnelt, der durch  $\alpha = \text{const}$  definiert ist, kann man nur schwer aus den Emissionsmessungen auf spezielle Eigenschaften der Strahlungsträger schließen. In dieser Hinsicht wäre es günstig, wenn sich Abweichungen von dem Verhalten eines grauen Körpers feststellen ließen.

Es sei mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. G. Hettner auch an dieser Stelle für zahlreiche wertvolle Diskussionen meinen ergebenen Dank auszusprechen. Ferner bin ich zu Dank verpflichtet dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Kulenkampff, für die Aufnahme in seinem Institut, und insbesondere der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, Berlin-Adlershof, für die Gewährung der Mittel zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.

*Jena, Physikalisches Institut der Universität, im Oktober 1939.*

<sup>1)</sup> J. Franck u. W. Grotrian, *ZS.f. Phys.* **4**, 89, 1921. — <sup>2)</sup> W. Kroebe, *ebenda* **50**, 114, 1929. — <sup>3)</sup> F. Rößler, *ebenda* **110**, 352, 1938. — <sup>4)</sup> M. Steenbeck, *Verh. d. Phys. Ges.* **19**, 101, 1938; vgl. auch R. Rompe u. M. Steenbeck, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* **18**, 257. Berlin, Jul. Springer, 1939.

## Elektrischer Widerstand von Indium und Indiumlegierungen.

Von S. Valentiner.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1939.)

Es wurden die spezifischen Widerstände von Indium, Indium-Blei- und Indium-Zinn-Legierungen bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft bestimmt. Die Ergebnisse bestätigten die Annahme, daß die beiden Systeme keine lückenlose Mischkristallreihe bilden.

Thermische und röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, daß wir weder in der Reihe der Indium-Blei- noch in der der Indium-Zinn-Legierungen eine einfache Mischkristallreihe vor uns haben. Im einen Falle, In-Pb, beobachtet man das Auftreten eines Indium-Bleikristalls ( $\text{In}_{26}\text{Pb}_6$ ) mit 18,75 Atom-% Blei und eines Indium-Bleikristalls mit 6,25 Atom-% Blei<sup>1)</sup>. Im anderen Falle, In-Sn, wurde u. a. ein Eutektikum gefunden<sup>2)</sup>. Es erhob sich die Frage, ob diese ausgezeichneten Konzentrationen sich auch in der Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Konzentration bemerkbar machen.

Der elektrische Widerstand der In-Pb-Legierungen ist bei 25° und bei 100° schon von Kurnakow und Zemczuzny<sup>3)</sup>, bei 0° und sehr tiefen Temperaturen von Meißner, Franz und Westerhoff<sup>4)</sup> gemessen worden. Die Beobachtungen ergaben keine Andeutung solcher besonderer Konzentrationen; der glatte Verlauf der Kurve, die die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Konzentration wiedergibt, war vielmehr der, den man bei Systemen findet, die eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, und schien die damalige Ansicht, daß auch das System In—Pb zu den lückenlosen Mischkristallreihen gehöre, zu bestätigen. Eine Nachprüfung war daher erwünscht. Der elektrische Widerstand der In-Sn-Legierungen ist noch nicht untersucht worden. Bei dieser Gelegenheit wurde auch der Widerstand des Indiums selbst neu bestimmt, für den sich in der Literatur sehr widersprechende Angaben finden.

Die Messung wurde an Material ausgeführt, das aus reinem Indium von der Gewerkschaft Sachtleben<sup>5)</sup>, reinem Blei und reinem Zinn von

<sup>1)</sup> S. Valentiner u. A. Haberstroh, ZS. f. Phys. **110**, 727, 1938. —

<sup>2)</sup> Erscheint demnächst in ZS. f. Metallkde. — <sup>3)</sup> N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuzny, ZS. f. anorgan. Chem. **64**, 149, 1909. — <sup>4)</sup> W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, Ann. d. Phys. **13**, 505, 1932. — <sup>5)</sup> Ich bin der Gewerkschaft Sachtleben für kostenlose Überlassung des Indiums zu großem Dank verpflichtet.



Kahlbaum durch Schmelzen in Glasröhrchen unter Paraffinöl gewonnen war. Nach dem Erstarren der Legierungen wurden die Glasröhrchen abgesprengt, und die erhaltenen, gleichmäßig dicken Stäbchen (etwa 6 mm Durchmesser) auf eine Dicke von 0,5 bis 1 mm heruntergewalzt. Aus den Stücken wurden sodann Streifen von etwa 6 mm Breite und 12 cm Länge herausgeschnitten.

Die Widerstandsbestimmung geschah mittels Spannungsmessung durch Vergleich mit einem Normalwiderstand von 0,01 Ohm unter Benutzung eines thermokraftfreien Kompensationsapparats. Die Streifen wurden in einer Weise, die der von Meißner und Voigt<sup>1)</sup> beschriebenen ähnlich ist, auf einem Hartgummistreifen mit den Stromzuführungen festgeklemmt; die Spannungsabnahme geschah durch zwei zueinander parallele und zur Richtung der Streifenachse senkrechte, kurze Scheiden, die auf die Streifen aufgedrückt werden konnten. Die Streifen befanden sich während der Messung in einem Petroleumbad, dessen Temperatur mit geeichtem Quecksilberthermometer gemessen wurde, oder in einem Bad von flüssiger Luft, in dem sich zur Temperaturmessung ein geeichtes Platinwiderstandsthermometer befand.

Die Dicke der Streifen wurde mit Schraubennikrometer an mehreren gleichmäßig über die Länge zwischen den Schneiden verteilten Stellen auf 0,01 mm genau gemessen, die Breite mit Glasmaßstab, der in 0,1 mm geteilt ist (Zeiss); die Länge (Abstand der aufgesetzten Schneiden) wurde an einem in Millimeter geteilten Maßstab abgelesen.

### Resultate der Messung.

1. *Indium-Blei.* In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.  $\varrho'$  und  $\varrho''$  sind die spezifischen Widerstände in  $\Omega \cdot \text{cm}$  bei den daneben angegebenen Temperaturen  $t'$  und  $t''$ . Daraus berechneten sich

Tabelle 1. System Indium—Blei.

Atom-% Pb	$\varrho' \cdot 10^4$	$t'$	$\varrho'' \cdot 10^4$	$t''$	$\varrho_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^5$	$\varrho_{-195,4} : \varrho_0$
0	0,0906	20,9 <sup>0</sup>	0,0204	—192,0 <sup>0</sup>	0,0837	394	0,230
13,8	0,190	20,0	0,109	—191,4	0,182	209	0,592
18,8	0,225	20,3	0,136	—191,2	0,216	194	0,620
34,1	0,286	20,6	0,190	—190,2	0,277	166	0,676
45,0	0,316	20,8	0,211	—190,5	0,306	163	0,681
68,8	0,353	20,6	0,215	—191,5	0,340	192	0,624
87,2	0,305	20,9	0,148	—191,4	0,290	256	0,500
100	0,212	20,0	0,0521	—190,9	0,197	386	0,248

<sup>1)</sup> W. Meissner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. 7, 761, 1930.

durch Interpolation der Widerstand  $\varrho_0$  bei  $0^\circ$  und der für das Intervall  $t'$  bis  $t''$  geltende Temperaturkoeffizient  $(\varrho' - \varrho'')/\varrho_0 (t' - t'') = \alpha$ , ferner mit diesem Temperaturkoeffizient der Widerstand  $\varrho_{-191}$  für die Temperatur  $-191^\circ$  und  $\varrho_{-195,4}$  für  $-195,4^\circ$ , letzterer zum Vergleich mit den Messungen Meißners und seiner Mitarbeiter. In der Tabelle finden sich mit angegeben  $\varrho_0$ ,  $\alpha$  und das Verhältnis  $\varrho_{-195,4} : \varrho_0$ .

Die gute Übereinstimmung unserer Resultate mit den Angaben Meißners und seiner Mitarbeiter, die nur das Verhältnis der Widerstände bei  $-195,4^\circ$  und bei  $0^\circ$  mitteilen, nicht die spezifischen Widerstände selbst, ersieht man aus Fig. 1, in der zu den verschiedenen Atomprozenten, Abszisse, die Verhältnisse  $\varrho_{-195,4}/\varrho_0$ , Ordinate, aufgetragen sind. Ihre ( $\bullet$ ) und unsere ( $\circ$ ) Beobachtungen lassen sich aufs beste durch ein und dieselbe Kurve darstellen.

Zum Vergleich mit den Beobachtungen von Kurnakow und Zemczuzny mag Fig. 2 dienen. Als Ordinate sind in ihr die Widerstände der verschiedenen Atomprozente, Abszisse, angegeben, die wir aus unseren Messungen ableiten konnten ( $\circ$ ) und die sich aus der Arbeit von Kurnakow und Zemczuzny entnehmen lassen; es bedeuten  $\bullet$  ihre Werte bei  $0^\circ$ , gewonnen aus den Beobachtungen bei  $25^\circ$  und ihrem Temperaturkoeffizienten,  $\times$  ihre Werte bei  $100^\circ$ . Die  $100^\circ$ -Kurve wurde aus unseren Beobachtungen durch Extrapolation mit unseren Temperaturkoeffizienten erhalten, die bei den

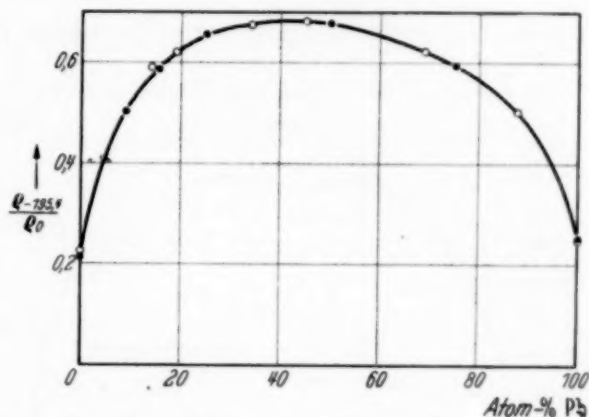


Fig. 1. Verhältnis der Widerstände der In-Pb-Legierungen bei  $-195,4^\circ$  und bei  $0^\circ$ ;  $\circ$  aus eigenen Beobachtungen,  $\bullet$  aus Beobachtungen von Meißner, Franz u. Westerhoff abgeleitet.

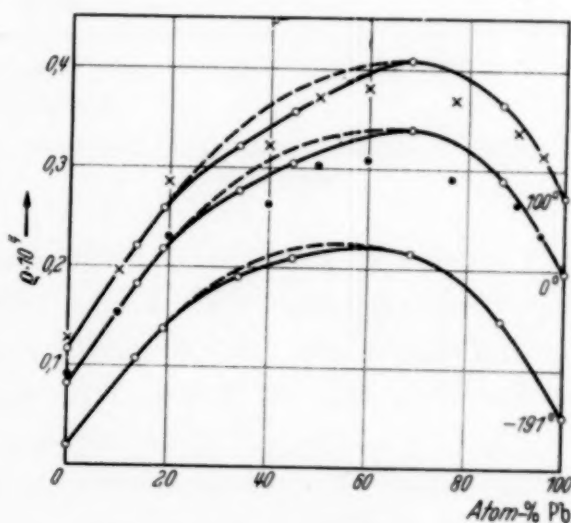


Fig. 2. Spezifische Widerstände der In-Pb-Legierungen.

$\circ$  aus eigenen Beobachtungen abgeleitete Werte.  
 $\times$  Beobachtungen von Kurnakow u. Zemczuzny bei  $100^\circ$ .

$\bullet$  Werte bei  $0^\circ$ , abgeleitet aus den Beobachtungen von Kurnakow u. Zemczuzny bei  $100^\circ$  und  $25^\circ$ .

mittleren Konzentrationen etwas größer sind als die für das Intervall 25 bis 100<sup>o</sup> von Kurnakow und Zemczuzny mitgeteilten.

In der Darstellung 2 ist gestrichelt der Verlauf der Abhängigkeit eingezeichnet, den man erwarten würde, wenn man die Widerstandswerte der mittleren Konzentrationen ( $> 18\%$  und  $< 68\%$ ) nicht gemessen hätte. Gerade bei 18% beginnt eine deutliche Abweichung des wahren Verlaufs

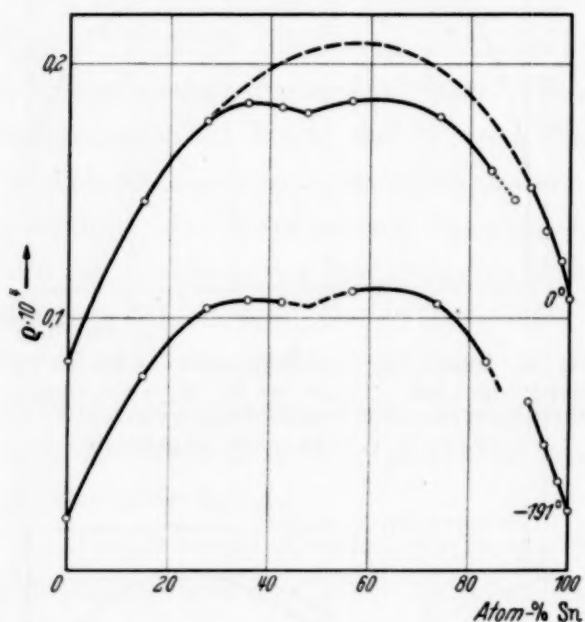


Fig. 3. Spezifische Widerstände der In-Sn-Legierungen.

von dieser Kurve aufzutreten. Es scheint also sich bei den höheren Konzentrationen das bessere Leitvermögen der Konzentration von etwa 19% bemerkbar zu machen, die als Kristall in der Mischung enthalten ist. Somit läßt sich in dem Verhalten des elektrischen Widerstands der Legierungsreihe deutlich das Auftreten der Kristallart  $\text{In}_{26}\text{Pb}_6$  erkennen. Dadurch ist auch erklärlich, warum anfängliche Versuche, den Verlauf der Abhängigkeit des Widerstands von Konzentration und Temperatur durch

die Formel von Borelius<sup>1)</sup> wiederzugeben, die für lückenlose Mischkristallreihen gefordert wird, keinen befriedigenden Erfolg hatten.

2. Indium-Zinn. Die Resultate sind in Tabelle 2 mitgeteilt, die in gleicher Weise wie die Tabelle 1 für das System In—Pb die Werte  $\rho'$ ,  $t'$ ,  $\rho''$ ,  $t''$ ,  $\rho_0$ ,  $\alpha$  und  $\rho_{-191} : \rho_0$  der verschiedenen Atomprozent des Systems In—Sn enthält. Fig. 3 zeigt den Verlauf der Abhängigkeit der Widerstandswerte vom Gehalt.

Zweifelloos wäre auch hier der Verlauf ein anderer, etwa der gestrichelt gezeichnete, wenn man es mit einer lückenlosen Mischkristallreihe zu tun hätte. Thermische Untersuchungen ergaben aber ein Eutektikum bei 48 Atom-% Sn, röntgenographische Untersuchungen, daß etwa bei 93% die Löslichkeit des Indiums in Zinn aufhört und das Eutektikum nachweisbar

<sup>1)</sup> G. Borelius, Ann. d. Phys. **77**, 109, 1925. — Borelius zog zur Prüfung seiner Formel auch die Beobachtungen von Kurnakow und Zemczuzny heran und fand die Formel durch die Messungen einigermaßen bestätigt, weil die Fehlergrenze dieser Messungen als ziemlich groß angenommen werden konnte.



wird. Dieses Verhalten macht sich in der Abhängigkeit des Widerstands von der Konzentration deutlich bemerkbar. Die Beobachtungen bei den Konzentrationen von 47,2 und 88,7% an je zwei verschiedenen Proben wurden erst nach Abschluß der anderen Messungen ausgeführt, um den Verlauf der Kurve an diesen Stellen nachträglich festzulegen. Flüssige Luft stand zu der Zeit nicht zur Verfügung und so wurde auf den Widerstand bei 0° mit einem Temperaturkoeffizienten geschlossen, der zwischen den Werten der Nachbarkonzentrationen liegt. Die Kurve des Verlaufs bei  $-191^{\circ}$  ist an den Stellen gestrichelt so gezeichnet, wie sie etwa zu erwarten ist. Fig. 4 zeigt den Verlauf des Verhältnisses.

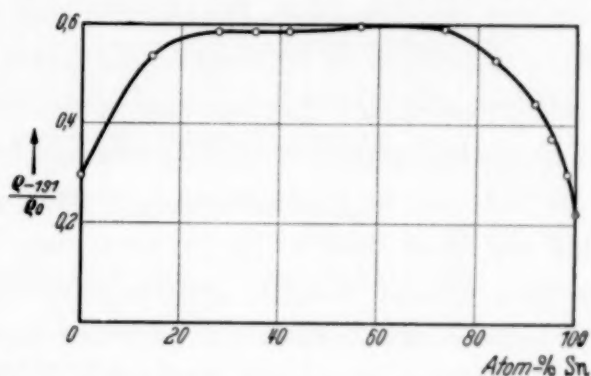


Fig. 4. Verhältnis der Widerstände der In-Sn-Legierungen bei  $-191^{\circ}$  und bei  $0^{\circ}$ .

Tabelle 2. System Indium-Zinn.

Atom-% <sub>0</sub> Sn	$q' \cdot 10^4$	$t'$	$q'' \cdot 10^4$	$t''$	$q_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^5$	$q_{-191} : q_0$
0	0,0906	20,9°	0,0204	$-192,0^{\circ}$	0,0837	394	0,248
14,5	0,153	20,0	0,0775	$-191,4$	0,146	243	0,532
27,3	0,186	20,2	0,1042	$-191,4$	0,178	217	0,586
35,7	0,194	19,5	0,1074	$-191,6$	0,185	220	0,582
42,5	0,191	19,6	0,1076	$-189,6$	0,183	216	0,584
47,2	0,191	18,7	—	—	0,183	—	—
47,2	0,188	13,9	—	—	0,180	—	—
56,2	0,194	20,0	0,1115	$-190,5$	0,186	209	0,598
73,4	0,187	20,4	0,1063	$-190,9$	0,179	214	0,594
83,6	0,166	19,6	0,0830	$-192,2$	0,158	247	0,528
88,7	0,155	18,2	—	—	0,147	—	—
88,7	0,155	18,7	—	—	0,147	—	—
91,7	0,161	21,0	0,0671	$-190,9$	0,152	293	0,442
93,8	0,144	19,9	0,0502	$-190,9$	0,135	330	0,372
95,9	0,143	20,2	0,0500	$-191,2$	0,134	328	0,374
97,9	0,135	21,1	0,0377	$-191,4$	0,125	364	0,303
98,5	0,131	19,5	0,0355	$-190,6$	0,122	370	0,291
100,0	0,117	20,4	0,0242	$-190,5$	0,108	408	0,222

3. *Reines Indium.* Der Widerstand  $\varrho_{25}$  bei  $25^{\circ}$  ist von Kurnakow und Zemczuzny <sup>1)</sup> (l. c.) zu  $0,09913 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  angegeben, der  $\varrho_0$  bei  $0^{\circ}$  in der Arbeit von Meißner, Franz und Westerhoff (l. c. S. 526) zu  $0,0819 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , während sich aus der Arbeit von Meißner und Voigt (l. c.) für  $\varrho_0$  der Wert  $0,17 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  ergibt (von Meißner auch in den Landolt-Börnstein-Tabellen, III. Ergbd. 1936, aufgenommen). Wir fanden bei Benutzung mehrerer Indiumproben im Mittel für  $\varrho_{20} : 0,0903 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , für  $\varrho_{-191} : 0,0207 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , und daraus für  $\varrho_0 : 0,0837 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Es ist zu vermuten, daß der Wert  $0,0819 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , der, wie die Verfasser betonen, an besonders reinem Material gewonnen worden ist, dem wahren Wert von  $\varrho_0$  für sehr reines Indium am nächsten kommt. Der Wert  $0,17 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  ist ohne Zweifel viel zu hoch. Als Verhältnis  $\varrho_{-195,4} : \varrho_0$  ergab sich mit 0,23 ein etwas höherer Wert als der von Meißner und Voigt (0,217).

Für das entsprechende Widerstandsverhältnis bei Blei leitet sich aus unseren Messungen der Wert 0,248 ab in guter Übereinstimmung mit dem Wert 0,251 von Meißner und seinen Mitarbeitern.

#### *Genauigkeit der Messung.*

Die Genauigkeit wird hauptsächlich begrenzt durch die Schwierigkeit der genauen Bestimmung der Dimensionen der Streifen. — Bei der Messung des Widerstands in flüssiger Luft zeigten sich zum Teil erhebliche Thermokräfte an den Berührungsstellen der aufgesetzten Messingschneiden und des Materials, deren Einfluß auf das Resultat freilich durch Kommutieren von Strom und Meßspannung zu unterdrücken versucht wurde. — Die Konzentration wurde aus der Wägung der zusammenzuschmelzenden Komponenten abgeleitet. Merkliche Fehler sind dabei nicht entstanden, wie sich aus mehrfachen Wägungen nach dem Zusammenschmelzen feststellen ließ.

*Clausthal*, Physikalisches Institut der Bergakademie, Oktober 1939.

<sup>1)</sup> Man findet in Tabellenwerken noch den Wert  $0,09 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  für  $\varrho_{20}$  von W. S. Murray, Ind. Eng. Chem. **24**, 686, 1932. Aus der Arbeit von Murray geht aber hervor, daß dieser Wert nicht das Ergebnis einer neuen Untersuchung ist, sondern eine Verstümmelung des in die I. C. T. übernommenen Resultats von Kurnakow und Zemczuzny, aus dem von L. R. Westbrook, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **57**, 289, 1930, dem Gewährsmann von Murray, der Widerstand  $\varrho_{20}$  roh zu  $0,09 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  berechnet wurde.

# Über die irreversiblen Änderungen des elektrischen Widerstandes und des Lichtreflexionsvermögens von bei tiefen Temperaturen kondensierten Antimon-, Arsen-, Tellur-, Eisen- und Silberschichten.

Von R. Suhrmann und W. Berndt \*) in Breslau.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 13. November 1939.)

Im Hochvakuum werden bei 80° abs. Spiegel oder durchsichtige dünne Schichten aus Sb, As, Te, Fe und Ag aus der Dampfphase kondensiert und dann allmählich auf Zimmertemperatur und darüber erwärmt. Bei Sb- und Te-Schichten von 35 bis 325 m $\mu$  Dicke nimmt der Widerstand bei zunehmender Erwärmung plötzlich *irreversibel* um mehrere Zehnerpotenzen ab, das spektral für  $\mathcal{E}_{\perp}$  und  $\mathcal{E}_{\parallel}$  gemessene Lichtreflexionsvermögen beträchtlich zu. Vor der sprunghaften Widerstandsabnahme hat die *reversible* Widerstandskurve einen negativen Temperaturkoeffizienten, besitzt also die Eigenschaft eines *Halbleiters*. Die plötzliche Widerstandsabnahme erfolgt bei 270° abs. (Sb) und 298° abs. (Te). Für Arsen liegt die entsprechende Temperatur bei etwa 650° abs. Es ist wahrscheinlich, daß sich Sb-, Te- und As-Schichten während ihres unmetallischen Zustands in einer Art Vorstufe der dichtesten Kugelpackung befinden. Da diese von der Kristallstruktur dieser Halbmetalle stark abweicht, kann die starke und plötzliche Widerstandsabnahme durch die Strukturverschiedenheit und die frei werdende Umwandlungswärme erklärt werden. — Bei den *normalen* Metallen ist der Strukturunterschied zwischen der Vorstufe der dichtesten Kugelpackung und ihrem Kristallsystem wesentlich geringer als bei den Halbmetallen. Sie können daher im reinen Zustand nur dann als *halbleitende* Schichten kondensieren, wenn die Wirkung der Kräfte zwischen den Metallatomen durch die von der Unterlage ausgeübten *Adsorptionskräfte* herabgesetzt wird. In der Tat zeigen sehr *dünne* Fe-Schichten (3 m $\mu$ ) eine bei etwa 150° abs. beginnende plötzliche *irreversible* Widerstandsabnahme um mehrere Zehnerpotenzen und unterhalb dieser Temperatur, nachdem sie wieder eingekühlt wurden, eine *reversible* Widerstandsabnahme mit zunehmender Temperatur, also das Verhalten eines *Halbleiters*. Wie Halbleiter verhalten sich auch sehr dünne Ag-Schichten, deren Widerstand jedoch bei höherer Temperatur irreversibel bis zu unmeßbar hohen Werten anwächst, da die Schicht vermutlich koaguliert. — Auf die reversiblen Leitfähigkeits-Temperaturkurven aller untersuchten Halbmetalle und Metalle im unmetallischen (halbleitenden) Zustand kann man die

Beziehung  $\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$  anwenden, die gut erfüllt ist, und die Konstanten  $\kappa_0$  und  $\Delta E$  zu berechnen getattet. ( $\kappa_0$  Maß für die Zahl der Leitungselektronen liefernden Zentren;  $\Delta E$  Energiedifferenz zwischen dem besetzten und dem nächsthöheren beim absoluten Nullpunkt unbesetzten Energieband.) Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den  $\Delta E$ -Werten und den Ionisierungspotentialen der freien Atome.

\*) D 85.

## 1. Problemstellung.

Nach Kramer und Zahn<sup>1)</sup> lassen sich eine Reihe von Metallen im amorphen Zustand erhalten, wenn man sie durch Kathodenzerstäubung in den dampfförmigen Zustand überführt und unterhalb einer für jedes Metall charakteristischen „Umwandlungstemperatur“ kondensieren läßt. Beim Erwärmen über diese Temperatur gehen diese Metalle nach Kramer und Zahn sprunghaft aus dem amorphen in den kristallinen Zustand über, was sich in einer *plötzlichen* Abnahme des Widerstandes äußert.

Nach Versuchen von Suhrmann, Barth und Berndt<sup>2)</sup> hingegen beobachtet man bei den Metallen mit ausgesprochen *metallischem* Charakter keine plötzliche, sondern eine *stetige* Widerstandsabnahme, wenn man sie im *Hochvakuum* bei tiefen Temperaturen und in Schichtdicken größer als 20 bis 50 m $\mu$  kondensiert und anschließend auf Zimmertemperatur erwärmt; die sprunghafte Abnahme des Widerstandes um mehrere Zehnerpotenzen beim Erwärmen zeigte unter den untersuchten Metallen nur Antimon, also ein Element, dessen metallischer Charakter weniger ausgeprägt ist.

Fukuroi wiederholte die Versuche der genannten Autoren und fand zunächst<sup>3)</sup> bei Zink-, Cadmium-, Quecksilber-, Magnesium-, Blei-, Wismut- und Antimonschichten ebenfalls „Umwandlungstemperaturen“ wie Kramer und Zahn. In einer späteren Veröffentlichung<sup>4)</sup> stellte er jedoch fest, daß die plötzliche Widerstandsabnahme bei allen Metallen außer Antimon in eine stetige überging, wenn die Vakuumbedingungen während der Kondensation verbessert wurden. Dadurch fand die Vermutung von Suhrmann und Berndt<sup>5)</sup>, daß die von Kramer und Zahn beobachteten „Umwandlungstemperaturen“ auf adsorbierte Gase (Kathodenzerstäubung!) zurückzuführen wären, die beim Erwärmen über eine bestimmte Temperatur plötzlich abgegeben würden, eine Stütze. Bekannt ist ja die Getterwirkung frisch kondensierter Metallschichten, die durch die mit der Kathodenzerstäubung verbundene Ionisation des Restgases noch erhöht wird.

Um die Widersprüche zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Verfasser noch weiter aufzuklären, und um insbesondere festzustellen, ob auch andere Elemente außer Antimon unter guten Vakuumbedingungen den plötzlichen Widerstandssprung aufweisen, wurden in der vorliegenden Arbeit außer *Antimon-* noch *Arsen-* und *Tellurschichten* untersucht und bei

<sup>1)</sup> J. Kramer u. H. Zahn, Naturwissensch. **20**, 792, 1932; ZS. f. Phys. **86**, 413, 1933; J. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934. — <sup>2)</sup> Literaturzusammenstellung: Naturwissensch. **25**, 457, 1937. — <sup>3)</sup> Tadao Fukuroi, Scient. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Research **32**, 196, 1937. — <sup>4)</sup> Tadao Fukuroi, ebenda **34**, 333, 1938. — <sup>5)</sup> R. Suhrmann u. W. Berndt, Phys. ZS. **37**, 146, 1936.



den drei Elementen, soweit es möglich war, auch Messungen des Reflexionsvermögens ausgeführt, da Suhrmann und Barth bei den Metallen eine mit der stetigen Abnahme des Widerstandes parallel laufende Zunahme des Reflexionsvermögens festgestellt hatten. Auf Grund der Angaben von Kramer, nach denen *Eisen* ähnlich große Änderungen des elektrischen Widerstandes wie Antimon zeigen soll, wurde auch dieses Metall in den Rahmen der Untersuchung aufgenommen. Schließlich wurden die Messungen noch auf extrem dünne Schichten von *Silber* ausgedehnt; die Gründe hierfür werden weiter unten auseinandergesetzt.

## 2. Die Struktur der bei tiefen Temperaturen kondensierten Metallschichten.

Bevor wir auf die Messungsergebnisse näher eingehen, wollen wir zunächst einige Betrachtungen über den zu erwartenden strukturellen Aufbau der bei tiefen Temperaturen kondensierten, in der vorliegenden Arbeit untersuchten Metallschichten anstellen.

Während die meisten Metalle im Dampfzustand einatomig auftreten dürften, hat man bei As-, Sb- und Te-Dampf bei nicht zu hohen Temperaturen ein Überwiegen *mehratomiger* Moleküle beobachtet. Unter geeigneten Bedingungen kann dieser Molekülzustand auch bei der Kondensation erhalten bleiben. Wird z. B. Arsendampf unter *Lichtabschluß* auf einer mit Kältemischung gekühlten Unterlage kondensiert, so scheidet er sich in einer hellgelben durchsichtigen Masse ab, die in Schwefelkohlenstoff löslich ist <sup>1)</sup> und die Molekülgröße  $\text{As}_4$  besitzt <sup>2)</sup>. Bei höherer Temperatur geht das *gelbe* Arsen in das *schwarze* über. Unter *Bestrahlung*, besonders mit kurzwelligem Licht, erfolgt die Umwandlung auch bei tiefen Temperaturen <sup>2)</sup>. Da sich das schwarze Arsen nicht mehr in Schwefelkohlenstoff löst, ist anzunehmen, daß die vieratomigen Arsenmoleküle beim Übergang zerfallen sind.

Das Antimon zeigt ein etwas anderes Verhalten. Stock und Mitarbeiter <sup>3)</sup> gewannen die gelbe Modifikation des Antimons auf chemischem Wege durch Einleiten von Sauerstoff in flüssigen Antimonwasserstoff bei  $-90^\circ\text{C}$ ; dagegen war es nicht möglich, sie durch Kondensation aus der Dampfphase herzustellen. Offenbar verhinderten bei der chemischen Herstellung die hierbei gegenwärtigen Fremdmoleküle eine gegenseitige Wechselwirkung der  $\text{Sb}_4$ -Moleküle, so daß die gelbe Modifikation erhalten blieb, wogegen die Wechselwirkung benachbarter Moleküle bei der Kondensation

<sup>1)</sup> G. Linck, Chem. Ber. **32**, 881, 1899. — <sup>2)</sup> H. Erdmann u. M. v. Unruh, ZS. f. anorg. Chem. **32**, 437, 1902. — <sup>3)</sup> A. Stock u. O. Guttman, Chem. Ber. **37**, 885, 1904.

des Antimons aus der Dampfphase auf einer mit flüssiger Luft gekühlten Oberfläche so groß ist, daß die schwarze Modifikation erscheint <sup>1)</sup>.

Schwarzes Tellur konnte bisher nur in feinpulvriger Form, z. B. beim Übergang eines Lichtbogens zwischen einer Tellurkathode und einer Graphitanode unter mit Kältemischung gekühltem Schwefelkohlenstoff, erhalten werden <sup>2)</sup>. Bei etwa 60° C geht das Pulver unter plötzlicher Erhitzung in die gewöhnliche metallische Modifikation über.

Die schwarzen Modifikationen des Arsens, Antimons und Tellurs werden in der Literatur als *amorph* bezeichnet, da sie mit dem Auge keinerlei kristalline Struktur erkennen lassen. Für die auf chemischem Wege gewonnenen schwarzen Modifikationen dieser Substanzen dürfte dies, auch bei einer Untersuchung mit empfindlicheren Methoden, im allgemeinen bestätigt werden, denn in diesem Falle sind sehr wahrscheinlich, wie beim explosiblen Antimon, Fremdsubstanzen zwischengelagert, welche die Bildung eines Kristallgitters verhindern. In der Tat zeigten Röntgenaufnahmen an elektrolytisch abgeschiedenem schwarzem Antimon nach v. Steinwehr und Schulze <sup>3)</sup> keine Interferenzen. Auch die durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Antimonschichten ließen nach Kramer <sup>4)</sup> keine Röntgeninterferenzen erkennen. Dagegen fand Hass <sup>5)</sup> an Antimonschichten von 50 und 10 mμ Dicke, die bei - 175 bzw. - 150° C im Hochvakuum aufgedampft waren, zwei bzw. drei breite verwaschene Elektronenbeugungsringe, die er durch eine kolloidale Struktur erklärt <sup>6)</sup>. Nach dem Erwärmen zeigen dieselben Schichten die dem kristallinen Antimon zukommenden scharfen Beugungsringe, deren Durchmesser von dem der zuerst erhaltenen, verwaschenen Ringe verschieden ist. Ähnliche Ergebnisse an Antimonschichten erhielt auch Prins <sup>7)</sup>, der die verwaschenen Ringe jedoch nicht durch eine kolloidale, also sehr fein kristalline Struktur deutet, sondern in ihnen *Flüssigkeitsinterferenzen* sieht. Mit Hilfe der Braggschen Gleichung berechnet er aus den gefundenen Durchmessern als „Netzebenenabstände“ die Werte

$$2,99; 1,94; 1,47 \text{ \AA.} \quad (1)$$

Im Anschluß an diese Auffassung können wir nun folgende Betrachtungen anstellen. Bei der Kondensation von Metaldampf auf einer gekühlten Unterlage werden sich die auftreffenden Teilchen wegen der mangel-

<sup>1)</sup> A. Stock u. W. Siebert, Chem. Ber. **38**, 3837, 1905. — <sup>2)</sup> A. Stock u. H. Blumenthal, ebenda **44**, 1832, 1911. — <sup>3)</sup> H. v. Steinwehr u. A. Schulze, ZS. f. Phys. **63**, 815, 1930. — <sup>4)</sup> J. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934. — <sup>5)</sup> G. Hass, ebenda **31**, 245, 1938. — <sup>6)</sup> Vgl. auch F. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932. — <sup>7)</sup> J. A. Prins, Nature **131**, 760, 1933.

den Wärmebewegung nicht sofort in das ihnen zukommende Kristallgitter einordnen, sondern eine solche Lage einnehmen, daß im allgemeinen ein gewisser Energieaufwand notwendig ist, ehe das Atom in die stabile, dem kristallinen Zustand zukommende Lage fallen kann. In der metastabilen Lage wird das Atom solange festgehalten, als die thermische Energie nicht ausreicht, das Atom über die Energieschwelle zu heben, die es von der stabilen Lage trennt. Der Metaldampf wird sich also in einer Art *Vorstufe der dichtesten Kugelpackung* kondensieren, die noch Unregelmäßigkeiten im Aufbau zeigt, welche sich im Elektronenbeugungsdiagramm ähnlich auswirken, wie die im flüssigen Zustand durch die Verschiebung der Atome infolge der Wärmebewegung hervorgerufenen.

Aus diesem Grunde zeigt das Elektronen-Beugungsdiagramm der im Hochvakuum kondensierten Antimonschichten zunächst verwaschene Ringe ähnlich denen einer Flüssigkeit. Während jedoch die Unregelmäßigkeiten im Aufbau der Flüssigkeit durch die gegenseitige Verschiebbarkeit der Atome zustande kommen, sind sie beim schwarzen Antimon durch unregelmäßige Lücken zwischen den Atomen bedingt. Daher erhält man für schwarzes Antimon eine kleinere Dichte (5,3 nach Stock und Siebert) als für kristallines (6,7).

Berechnet man nun die größten Netzebenenabstände der beiden dichtesten Kugelpackungen, so findet man

$$0,816 \cdot a; \quad 0,5 \cdot a; \quad 0,408 \cdot a, \quad (2)$$

wobei  $a$  den Atomabstand bedeutet. Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter kommt dazu noch der Abstand  $0,707 \cdot a$ . Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ergeben, daß dieser Wert gegenüber den für *beide* Gitter geltenden Werten stark zurücktreten muß. Sind die obigen Betrachtungen zutreffend, so erscheint es zulässig, die experimentell von Prins bestimmten „Netzebenenabstände“ (1) den Werten (2) gleichzusetzen und hieraus  $a$  zu berechnen. Man erhält so für  $a$

$$3,7; \quad 3,9; \quad 3,6 \text{ \AA},$$

also vom Mittelwert  $a = 3,73 \text{ \AA}$  verhältnismäßig wenig abweichende Werte, wenn man die Unschärfe der Interferenzringe in Betracht zieht. Mit Hilfe

der Beziehung  $a = 1,326 \cdot \sqrt[3]{m/d}$ , in der  $m$  das Atomgewicht bedeutet, vermag man nun die Dichte  $d$  des schwarzen Antimons zu berechnen und erhält

$$d = 5,5,$$



ein Wert, der nur wenig größer ist als der von Stock und Siebert an schwarzem Antimon direkt gemessene. Durch die Ergebnisse dieser Berechnungen werden also die Vorstellungen über die Struktur des im Hochvakuum kondensierten schwarzen Antimons bestätigt.

Während die Gitter der beiden dichtesten Kugelpackungen die *Koordinationszahl* 12 aufweisen, besitzen die Gitter der Halbmetalle die wesentlich kleineren Koordinationszahlen 3 (As, Sb) und 2 (Te). Aus diesem Grunde ist die Struktur des kristallinen grauen Antimons von der des schwarzen wesentlich verschieden. Hierdurch dürfte auch die große Widerstandsabnahme um drei Zehnerpotenzen beim Erwärmen einer bei tiefer Temperatur kondensierten Antimonschicht und damit die „Umwandlungstemperatur“, die bei diesem Metall beobachtet wurde, zu erklären sein. Man sollte eine ähnlich große Widerstandsabnahme beim Übergang des schwarzen Arsens und Tellurs in die kristalline Modifikation erwarten, denn auch diese beiden Metalle weisen im kristallisierten Zustand eine von der dichtesten Kugelpackung stark abweichende Struktur auf.

Die echten Metalle hingegen kristallisieren zum großen Teil bereits in dichtester Kugelpackung, entweder im kubisch flächenzentrierten Gitter (Cu, Ag, Au, Pb) oder in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (Cd, Tl- $\alpha$ ). Die ungeordnete Struktur der bei tiefer Temperatur im Hochvakuum kondensierten Schichten dieser Metalle dürfte daher von der des geordneten (kristallisierten) Zustandes nicht so stark abweichen wie bei den oben genannten Halbmetallen. So ist es verständlich, daß Suhrmann und Barth <sup>1)</sup> beim Übergang der bei etwa 80° abs. kondensierten Schichten der obigen echten Metalle aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand wohl eine beträchtliche Abnahme des durch die Gitterstörungen hervorgerufenen Zusatzwiderstandes, aber bei weitem nicht die bei Antimon beobachtete große Widerstandsabnahme um mehrere Zehnerpotenzen fanden.

Eine etwas stärkere Abnahme des Widerstandes beim Übergang aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand ist vielleicht bei denjenigen echten Metallen zu erwarten, die in kubisch innenzentrierten Gittern (Koordinationszahl 8) kristallisieren, wie z. B. Eisen.

Die strukturellen Abweichungen der bei tiefer Temperatur kondensierten Metallschicht vom kristallinen Zustand werden dann besonders groß sein, wenn die Schicht so dünn ist, daß die *Adsorptionskräfte* zwischen der Unterlage und den auftreffenden Atomen eine merkliche Rolle spielen <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Suhrmann u. G. Barth, Phys. ZS. **35**, 971, 1934; **36**, 843, 1935; ZS. f. Phys. **103**, 133, 1936. — <sup>2)</sup> P. J. Haringhuizen, D. A. Was u. A. M. Kruithof, Physica **4**, 695, 1937; D. A. Was, Proefschrift, Amsterdam 1938.



In diesem Falle ist also auch bei echten Metallen eine beträchtliche Abnahme des Widerstandes beim Übergang in den kristallinen Zustand zu erwarten.

### 3. Versuchsanordnung, Meßmethode und Durchführung der Versuche.

Die Metallspiegel wurden in derselben Zelle im Hochvakuum aufgedampft und untersucht wie bei den Versuchen von Suhrmann und Barth; sie ist dort in Fig. 1 und 2 abgebildet. Der hohle Quarzkörper, auf dessen ebener, polierter, von innen gekühlter Fläche die Metallschicht kondensiert wurde, besaß als elektrische Kontakte für die Widerstandsmessungen feuerplatiniierte und galvanisch versilberte Elektroden, an die Kupferdrähte angelötet waren. Wenn der Quarzkörper auf höhere Temperaturen geheizt werden sollte, mußten die Lötstellen durch Goldfolien ersetzt werden, die mit Stahlfedern an die Versilberung angedrückt wurden. An die Goldfolien waren die Kupferdrähte mit Silber angelötet. Zur Verbesserung des Kontaktes zwischen der aufzudampfenden Metallschicht und den Elektroden wurden die Kontaktflächen und ein schmaler anschließender Bereich nach dem Einsetzen des Quarzkörpers in die Zelle im Hochvakuum durch Aufdampfen versilbert, wobei die Quarzfläche an der Stelle der später aufzudampfenden Metallschicht durch ein vorgesetztes Abschirmblech verdeckt war. Auf diese Weise konnte auch der *Elektrodenabstand* genau festgelegt werden. Er betrug 2,6 cm, die *Breite* der Schicht war 2,0 cm. Die Versilberung der Kontaktflächen war unbedingt notwendig, wenn extrem dünne Metallschichten untersucht werden sollten.

Der Innenraum des Schichtträgers war zur Erhöhung der Wärmekapazität mit Blei- oder Aluminiumspänen ausgefüllt. Außerdem befand sich in ihm in nächster Nähe der ebenen Fläche, auf welcher die Metallschicht aufgedampft wurde, ein Platinwiderstandsthermometer für Temperaturen bis 160° C oder ein Kupfer-Konstantanthermoelement für Versuche bei höheren Temperaturen. In einigem Abstand von dem Thermometer war ferner ein mit Glas gekapselter Konstantandraht untergebracht, der zur Heizung des Schichtträgers diente.

Der Wolframglühdraht in der Zelle, aus dem heraus die Metalle verdampft wurden, und die Metalle selbst wurden vor dem Einbau in die Meßzelle in einer getrennten Vakuumapparatur durch Ausheizen möglichst weitgehend entgast und auch vor der eigentlichen Verdampfung in der Meßzelle nochmals längere Zeit erhitzt, wobei der Schichtträger durch ein drehbares Nickelblech abgeschirmt war. Bei der Untersuchung von Eisenschichten war der Eisendraht selbst in Form einer Spirale gewickelt und

wurde ebenfalls vorher getrennt im Hochvakuum längere Zeit ausgeglüht. Arsen wurde aus einem Röhrchen aus Quarz, das in der Wolframspirale lag, verdampft.

Die optische und elektrische Meßapparatur zur Ermittlung des Reflexionsvermögens für linear polarisiertes Licht und des elektrischen Widerstandes wurden ebenfalls fast unverändert von Suhrmann und Barth übernommen. Der *Einfallswinkel* betrug  $71,00^\circ$ ; er wurde mit einem Teilkreis unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßnahmen bis auf Bruchteile eines Grades genau eingestellt.

Betrag der Widerstand der Metallschicht mehr als  $10^7 \Omega$ , so benutzten wir zur Messung die in Fig. 1 dargestellte Widerstands-Kompensations-

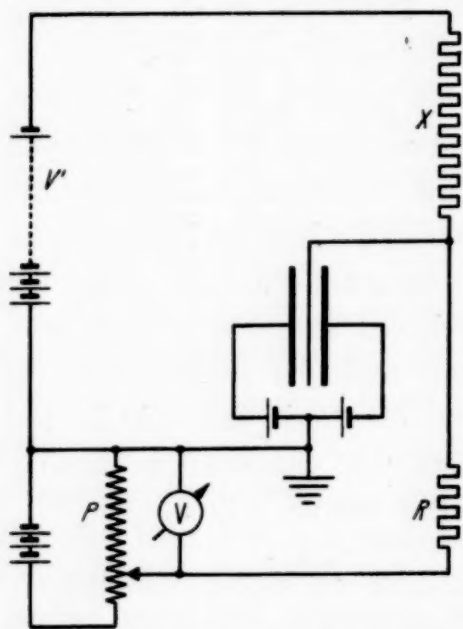


Fig. 1. Schaltenschema zur Kompensationsmessung sehr großer Widerstände.

methode. Wenn die Spannung am Faden-elektrometer auf Null kompensiert ist, gilt die Beziehung  $X : R = V' : V$ , aus der bei bekanntem  $R$  der gesuchte Widerstand  $X$  folgt. Diese Methode war bis etwa  $10^{13} \Omega$  verwendbar. Der Vergleichswiderstand  $R$  betrug  $10^6$  bis  $10^{10} \Omega$  je nach der Größe von  $X$ .

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt. Nach sorgfältiger Reinigung des Schichtträgers, zum Schluß mit destilliertem Wasser und darauffolgendem Abwischen mit bestem Filtrierpapier, wurden Schichtträger und Verdampfungsspirale eingesetzt und zur Verbesserung der Kontaktflächen Silber

aufgedampft. Darauf wurde das oben erwähnte Abschirmblech entfernt und das zu verdampfende Metall eingebracht. Anschließend wurde der Schichtträger einige Stunden lang im Hochvakuum ausgeheizt und mit zwischengedrehtem Nickelschirm ein Teil des Metalls vorverdampft. Erst nach diesen Vorbereitungen füllte man den Schichtträger mit flüssiger Luft und dampfte das zu untersuchende Metall auf, so daß nach einigen Minuten bis einer halben Stunde die gewünschte Schichtdicke erreicht war, was an der Abnahme des elektrischen Widerstandes und visuell verfolgt wurde.

Anschließend nahm man die erste *Reflexionsmessung* bei der Kondensationstemperatur vor. Ihr mittlerer Fehler ist im sichtbaren Spektrum

kleiner als 1 %. Mit abnehmender Intensität des verwendeten Lichtes steigt der Fehler bis etwa 5 % bei den schwächsten Quecksilberlinien.

Nach dem Verdampfen der flüssigen Luft erwärmte sich der Schichtträger, wobei gleichzeitig die irreversible Änderung des Schichtwiderstandes und in einem Falle des Reflexionsvermögens gemessen wurde. Die relative Meßgenauigkeit des Widerstandes konnte gegenüber den Versuchen von Suhrmann und Barth dadurch erhöht werden, daß durch genaue zeitliche Interpolation eine bessere Zuordnung zwischen Temperatur- und Widerstandsmessung möglich war. Bei verschiedenen Temperaturen wurde die irreversible Änderung durch Einfüllen von flüssiger Luft in den Schichtträger unterbrochen und die mit der Widerstandsänderung verknüpfte Änderung des Reflexionsvermögens durch das ganze Spektralgebiet verfolgt. Die Erwärmung des Schichtträgers leitete man durch elektrische Zusatzheizung derart, daß der Temperaturanstieg möglichst gleichmäßig vor sich ging.

Am Ende der Messung wurde die auf einer ausgemessenen Fläche kondensierte Metallmenge durch quantitative chemische Analyse bestimmt und unter Zugrundelegung des *normalen spezifischen Gewichts* die *Dicke* der Metallschicht berechnet. Da die Dichte des ungeordneten und des kristallinen Zustandes voneinander abweichen und unter Umständen eine kontinuierliche Dichteänderung während der irreversiblen Zustandsänderung auftreten kann, sind die Angaben der Schichtdicken nur als Maß für die *Metallmenge pro Flächeneinheit* zu bewerten. In diesem Sinne dürfte der Fehler der Dickenbestimmung im allgemeinen kleiner als 5 % sein und in keinem Falle 10 % überschreiten.

#### 4. Versuchsergebnisse.

a) *Antimon*. Wir verwendeten das Präparat „Kahlbaum Spezial“, das in passenden Stücken im Hochvakuum aus einer Wolframspirale verdampft und bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert wurde. Obwohl die Kondensationszeit bei verschiedenen Versuchen zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten schwankte, konnten wir einen Einfluß der Verdampfungsgeschwindigkeit auf die Versuchsergebnisse nicht feststellen.

Der Verlauf eines Versuchs wird an Hand der Fig. 2 beschrieben. Unmittelbar nach der Kondensation der Schicht beträgt ihr Widerstand bei 86,3° abs.  $3,05 \cdot 10^6 \Omega$  ( $A'$  in Fig. 2a). Dieser Widerstand entspricht aber noch nicht einem Gleichgewichtszustand des Metalls, denn nach 5,7 Stunden wird bei 89,1° abs. ein Widerstand von  $3,32 \cdot 10^6 \Omega$  ( $A$  in Fig. 2a) gefunden. Dieses irreversible Anwachsen des Widerstandes bei der tiefen

Kondensationstemperatur wurde wiederholt beobachtet. Gleichzeitig scheint auch eine irreversible Änderung des Reflexionsvermögens vor sich zu gehen, das in 3 Stunden für  $\mathcal{E} \parallel$  bei  $500 \text{ m}\mu$  von 16,4 ( $A'$  in Fig. 2c) auf

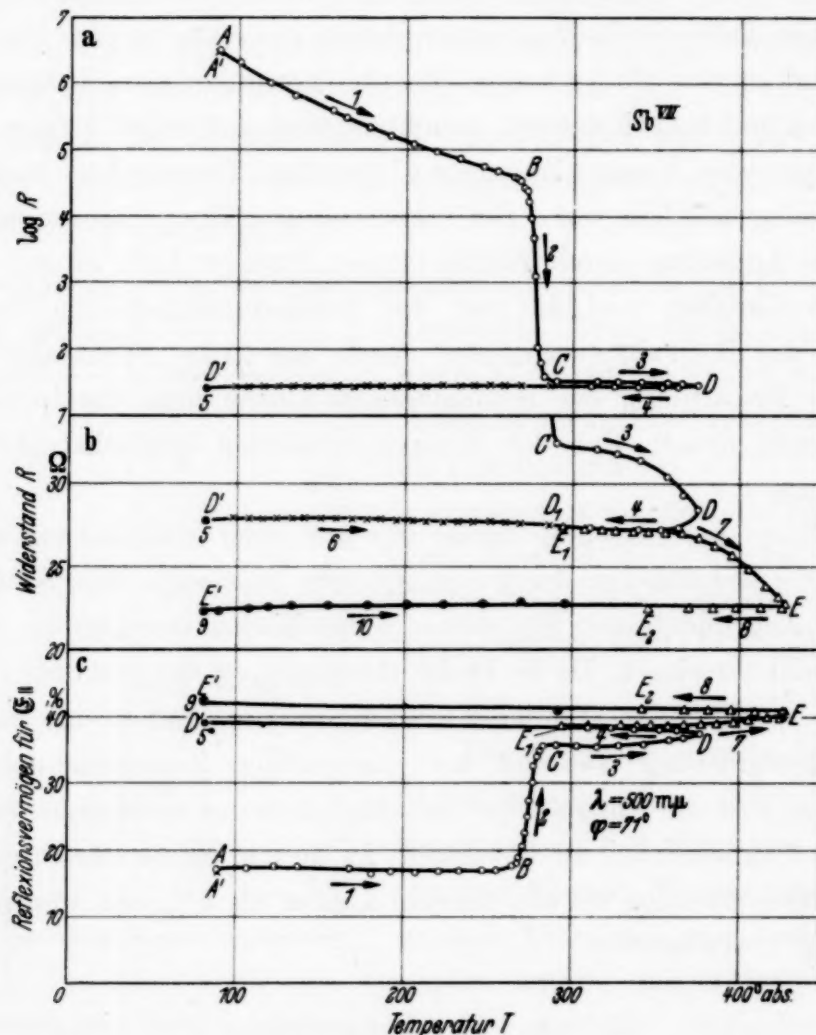


Fig. 2. Irreversible Änderung des Widerstandes (a logarithmischer Maßstab!) und des Reflexionsvermögens (c) für polarisiertes Licht ( $\mathcal{E} \parallel$ ;  $\varphi = 71^\circ$ ) eines bei etwa  $80^\circ$  abs. kondensierten etwa  $250 \text{ m}\mu$  dicken Antimonspiegels ( $\text{Sb}^{\text{VII}}$ ) bei zunehmender Erwärmung und reversible Änderung derselben Größen bei Rückkühlung. Zwischen  $D$  und  $D'$  14 Stunden, zwischen  $D_1$  und  $E_1$  36 Stunden, zwischen  $E_2$  und  $E'$  24 Stunden bei Zimmertemperatur.

17,2% ( $A$  in Fig. 2c) zunahm, eine Änderung, die außerhalb der Meßfehlergrenze liegt.

Beim Erwärmen der Schicht nach dem Verdampfen der flüssigen Luft nimmt der Widerstand rasch ab. Bei  $255,5^\circ$  abs. beträgt er nur noch  $4,73 \cdot 10^4 \Omega$  ( $B$  in Fig. 2a). Das Reflexionsvermögen hat sich währenddem kaum geändert ( $B$  in Fig. 2c). Würde man die Schicht von  $B$  aus wieder auf etwa  $80^\circ$  abs. einkühlen, so würde der Widerstandswert ein wenig höher als  $A$  liegen, wie weitere Versuche ergaben. Eine nochmalige Erwärmung



würde den Widerstand jedoch auf einer vollkommen reversiblen Kurve wieder zum Ausgangspunkt *B* zurückführen, wie dies der in Fig. 3 dargestellte Versuch zeigt, bei dem nach dem Erwärmen von 83,4 auf 185,4° abs. bis *A* eingekühlt und nun die „erste Meßreihe“ bis zum Punkte *B'* aufgenommen wurde. Darauf wurde noch einmal auf 83,9° abs. zurückgekühlt und dann wieder erwärmt („zweite Meßreihe“). Das Antimon verhält sich also vor der plötzlichen Widerstandsabnahme (bei *B*) bezüglich der Widerstands-Temperaturabhängigkeit wie ein *Halbleiter*; hierdurch unterscheidet es sich wesentlich von den anderen, früher von Suhrmann und Barth untersuchten Metallen, die beim Rückkühlen stets (außer bei Wismut) eine irreversible Abnahme des Widerstandes gegenüber dem Zustand vor dem Erwärmen aufwiesen, wobei die Widerstands-Temperaturkurve mit zunehmender Temperatur bis an den Ausgangspunkt normal anstieg.

Nach dem Erwärmen über den Punkt *B* hinaus nimmt der Widerstand von 34200  $\Omega$  bei 268° abs. (Fig. 2a) innerhalb eines Temperaturintervalls von wenigen Graden auf 32,4  $\Omega$  bei 291,0° abs. ab. Im Punkte *C* ist diese unstetige Änderung bereits vollkommen abgeschlossen. Gleichzeitig wächst das Reflexionsvermögen für  $\mathcal{E}_{\parallel}$  von 17 auf über 35% an (Fig. 2c)<sup>1)</sup>. Die zwischen *B* und *C* gemessenen Werte des Widerstandes und des Reflexions-

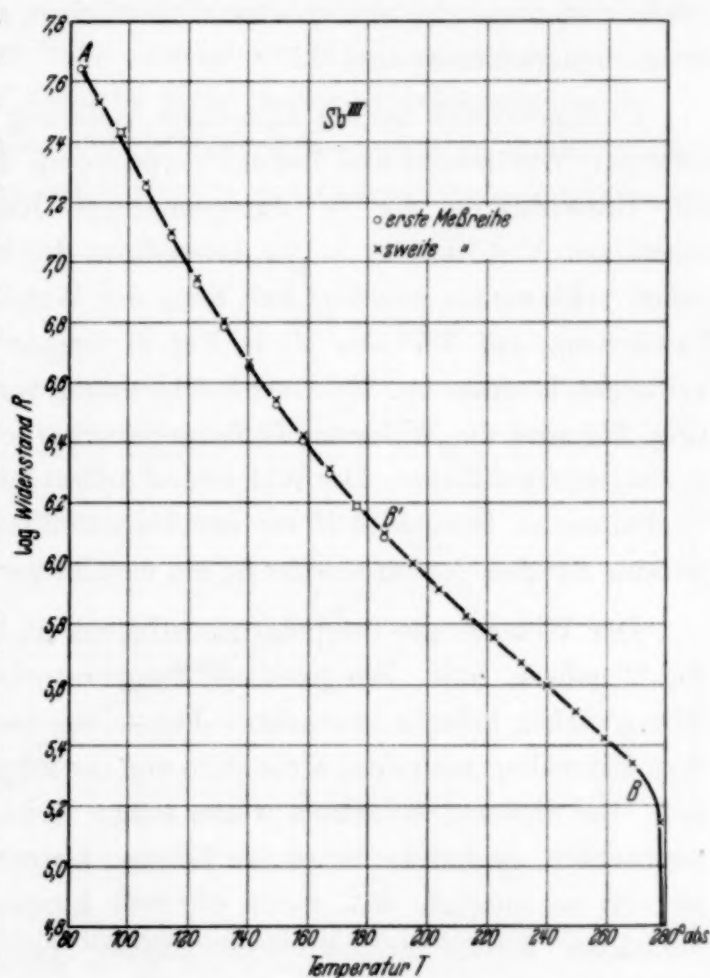


Fig. 3. Reversible Abhängigkeit (*A B'*) des Widerstandes (logarithmischer Maßstab!) von der Temperatur bei einer 35  $\mu$  dicken, bei 83° abs. kondensierten Antimonschicht ( $\text{Sb}^{III}$ ) vor der Umwandlung bei *B*.

<sup>1)</sup> Worauf wir bereits in Naturwissensch. **25**, 457, 1937 hinwiesen; auch T. Fukuroi hat dies beobachtet (Scient. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Research **32**, 196, 1937).

vermögens sind nicht für die ganze Metallschicht charakteristisch. Beobachtet man die Antimonschicht in diesem Übergangsgebiet, so erkennt man, daß auf ihr Flecken mit größerem Reflexionsvermögen entstehen, die an Größe zunehmen, bis sie zu einer einheitlichen, gut reflektierenden Fläche zusammengewachsen sind <sup>1)</sup>.

Es handelt sich bei der unstetigen Änderung der elektronischen Eigenschaften (Widerstand und Reflexionsvermögen) des Antimons offenbar um die Umwandlung der in unregelmäßiger Kugelpackung vorhandenen schwarzen Modifikation in die kristalline; die letztere tritt jedoch nicht sofort vollkommen geordnet auf, denn der Widerstand nimmt bei weiterer Erwärmung auf 377° abs. (*D* in Fig. 2) langsam ab und das Reflexionsvermögen langsam zu. Bei einer Rückkühlung von *D* nach *D'* und *E* nach *E'* (Fig. 2b) wird die Widerstands-Temperaturkurve nahezu bzw. vollkommen reversibel durchlaufen. Der Widerstand nimmt jetzt im Gegensatz zu seinem Verhalten im Bereich *AB* vor der Umwandlung mit zunehmender Temperatur zu: Aus dem *Halbleiter* ist ein *metallischer* Leiter geworden.

Der Widerstands-Temperaturkoeffizient ist bei der Antimonschicht in Fig. 2 nahezu Null. Ein positiver Temperaturkoeffizient wurde bei einer 35  $\mu$  dicken Schicht beobachtet (Fig. 4), die nach der Umwandlung unter dem Mikroskop zahlreiche Kristallite von etwa 1 mm Kantenlänge erkennen ließ. Bei dickeren Schichten waren solche Kristallisationsformen nicht zu beobachten, so daß bei ihnen die Bildung *kleinerer* Kristallite anzunehmen ist. Es ist möglich, daß durch die sehr kleinen Kristallite der dickeren Schichten deren verschwindend kleiner Temperaturkoeffizient erklärt werden kann, weil möglicherweise die Korngröße dieser Schichten unterhalb der freien Weglänge der Elektronen liegt, die bei Antimon ebenso wie bei Wismut ziemlich groß sein dürfte <sup>2)</sup>. Der normale positive Widerstands-Temperaturkoeffizient wird nun in erster Linie dadurch bewirkt, daß die freie Weglänge der Elektronen durch die wachsende Wärmebewegung der Atome und die daraus folgenden Gitterstörungen begrenzt wird. Sinkt die Korngröße unter die freie Weglänge, so wird diese nicht mehr durch die *Wärmebewegung*, sondern durch die *Korngrenzen* bestimmt, die naturgemäß von der Temperatur unabhängig sind, so daß der Widerstands-Temperaturkoeffizient verschwindet.

<sup>1)</sup> Über ähnliche Beobachtungen an bei Zimmertemperatur aufgedampften durchsichtigen Antimonschichten und über beträchtliche Widerstandsänderungen während des Alterns berichtet H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929.

— <sup>2)</sup> Bei Wismut 0,01 mm bei 0° C nach A. Eucken u. F. Förster, ZS. f. Metallkde. **26**, 232, 1934.

Der Kurvenverlauf der logarithmischen Widerstandsänderung mit der Temperatur vor und während der Umwandlung, wie er in Fig. 2 dargestellt ist, wird durch die Schichtdicke wenig beeinflusst; es verlagert sich lediglich das Umwandlungsgebiet mit wachsender Schichtdicke zu niedrigeren Temperaturen, wie bereits früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, und nähert sich einem Grenzwert von etwa  $270^{\circ}$  abs., der nicht weiter unterschritten wird.

Außer den Widerstands- und Reflexionsänderungen bei der Erwärmung der bei tiefer Temperatur kondensierten Antimonschichten wurde in den

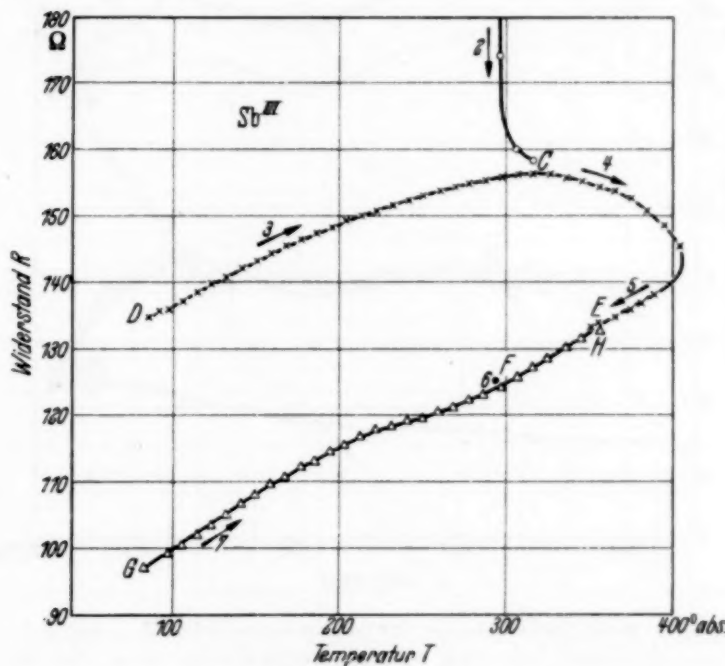


Fig. 4. Reversible Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer 35 mμ dicken bei  $83^{\circ}$  abs. kondensierten Antimonschicht ( $\text{Sb}^{\text{III}}$ ) nach der Umwandlung. Zwischen E und F 36 Stunden bei Zimmertemperatur.

verschiedenen Strukturzuständen auch das Reflexionsvermögen bei konstanter Temperatur in dem Spektralgebiet von 610 bis  $248 \text{ m}\mu$  gemessen. Die Ergebnisse für  $\mathfrak{E}_{\parallel}$  und  $\mathfrak{E}_{\perp}$  sind in Fig. 5 dargestellt. Man erkennt, daß die charakteristische Zunahme des Reflexionsvermögens beim Überschreiten des Umwandlungsgebietes, die in Fig. 2 für die Wellenlänge  $500 \text{ m}\mu$  und  $\mathfrak{E}_{\parallel}$  aufgezeigt wurde, sich bis etwa  $260 \text{ m}\mu$  erstreckt. Bei noch kürzeren Wellen ist schließlich eine Abnahme zu beobachten. Nach der Umwandlung nimmt das Reflexionsvermögen im ganzen Spektralgebiet noch etwas zu.

b) *Arsen.* Die Arsenspiegel wurden durch Verdampfen des Elements aus einem Quarzröhrchen hergestellt. Das Arsen war vor dem Einbringen

<sup>1)</sup> R. Suhrmann u. W. Berndt, Phys. ZS. **37**, 146, 1936, Fig. 1.

in die Meßzelle durch Vakuumdestillation gereinigt worden. Bevor es zum Spiegel kondensiert wurde, dampfte man es bei geheiztem Schichtträger so lange vom Vorrat ab, bis mit der vollständigen Absublimation des etwa vorhandenen Arsentrioxys gerechnet werden konnte. Bei der Herstellung des Spiegels kondensierte sich ein Teil des Arsens wegen der guten Reflexion der Moleküle an der auf Zimmertemperatur befindlichen Innenwandung

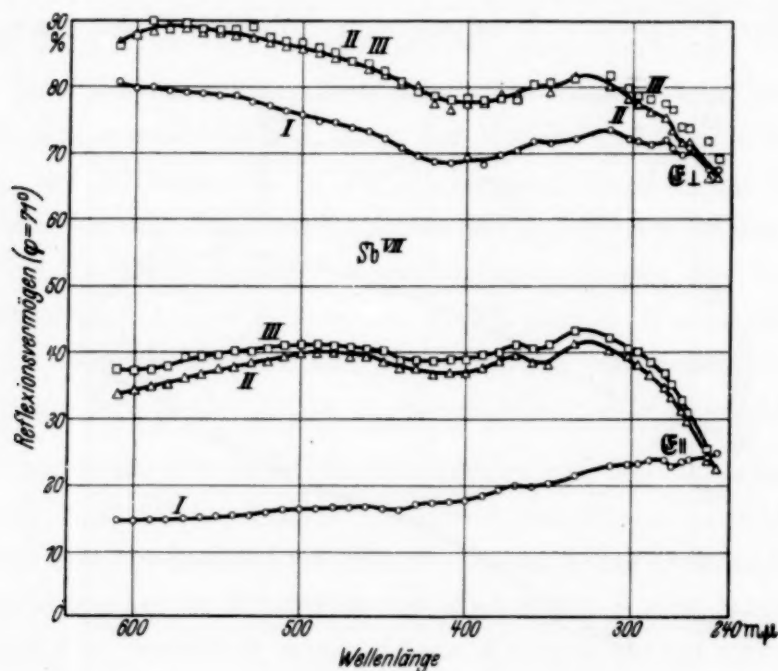


Fig. 5. Reflexionsvermögen für polarisiertes Licht ( $E \perp$  und  $E \parallel$ ;  $\varphi = 71^\circ$ ) einer bei etwa  $80^\circ$  abs. kondensierten etwa 250  $\mu$  dicken Antimonschicht ( $Sb^{VII}$ ), gemessen bei  $80^\circ$  abs. Kurve I: Unmittelbar nach der Kondensation; Kurve II: Nach kurzzeitiger Erwärmung auf  $377,2^\circ$  abs.; Kurve III: Nach kurzzeitiger Erwärmung auf  $427,0^\circ$  abs.

des Untersuchungsgefäßes auch auf der Rückseite des gekühlten Quarzkörpers. Aus diesem Grunde wurde auf die Bestimmung der Schichtdicke verzichtet.

Um die Bildung der in Abschnitt 2 erwähnten durchsichtigen *gelben* Modifikation zu *verhindern*, wurde die Schicht im allgemeinen unter gleichzeitiger *Bestrahlung* mit einer Quecksilberpunktlampe kondensiert, so daß also sofort die *schwarze* Modifikation auftrat.

Der elektrische Widerstand war in allen Fällen bei der Kondensationstemperatur unmeßbar groß. Erst beim Erwärmen über  $200^\circ$  abs. wurde die Leitfähigkeit meßbar. Wie Fig. 6 zeigt, nimmt der Widerstand mit zunehmender Temperatur wie bei Antimon vor der Umwandlung stark ab, und zwar reversibel. Die bei Antimon beobachtete unstetige irreversible



Widerstandsabnahme um mehrere Zehnerpotenzen tritt bis zu  $550^{\circ}$  abs. nicht auf. Erst in dem Temperaturgebiet (bei etwa  $650^{\circ}$  abs.), in dem bereits eine starke Sublimation des Arsens einsetzte, beobachtete man, wie die Schicht an den wärmsten Stellen des Quarzträgers ihre dunkle Farbe in den weißen Glanz des kristallinen Arsens änderte. Die Widerstands-

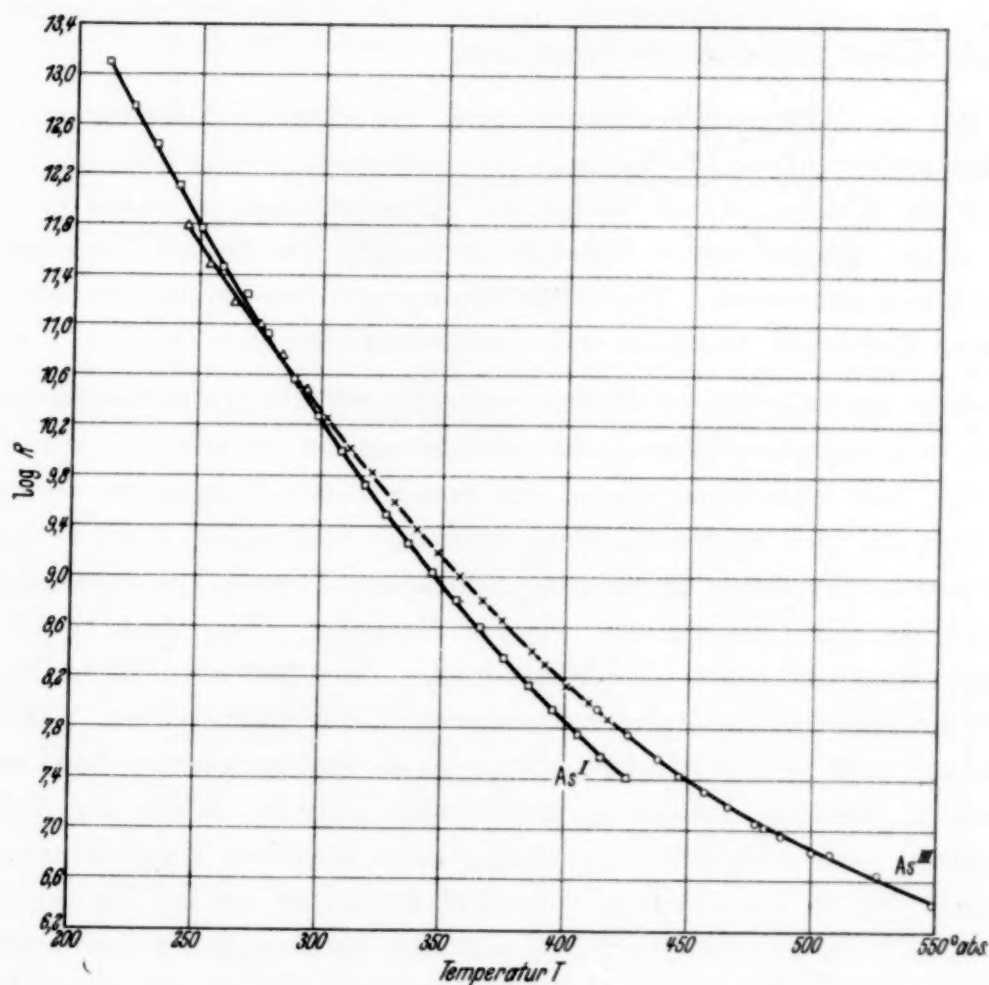


Fig. 6. Reversible Temperaturabhängigkeit des Widerstandes (logarithmischer Maßstab!) zweier bei etwa  $80^{\circ}$  abs. unter Bestrahlung kondensierter Arsenschichten ( $\text{AsI}$  und  $\text{AsIII}$ ).

messung war aber jetzt nicht mehr durchführbar, da das Silber der Elektroden bei den höheren Temperaturen vom Arsen angegriffen wurde.

Da die Umwandlung des schwarzen in das metallische Arsen oberhalb des Meßtemperaturgebiets erfolgte, lassen die Kurven II und III des spektralen Reflexionsvermögens in Fig. 7 bei der Erwärmung des schwarzen Arsens von  $80^{\circ}$  abs. auf  $424,9^{\circ}$  abs. keine auffallende Änderung erkennen, lediglich die Werte für  $\mathfrak{E}_{\perp}$  nehmen noch um einige Prozente zu. Dagegen ändert sich das Reflexionsvermögen, besonders für  $\mathfrak{E}_{\parallel}$  verhältnismäßig stark, wenn die Arsenschicht bei der Kondensation bei  $80^{\circ}$  abs. nicht bestrahlt

(Kurve I) und dann der *Strahlung* der Quarz-Quecksilberlampe ausgesetzt wurde (Kurve II). Die Kurven I sind aber nicht der reinen gelben Modifikation zuzuschreiben, da die Kondensation bei schwachem Licht erfolgte und auch das zur Messung benutzte Licht eine Zustandsänderung hervorrief.

c) *Tellur*<sup>1)</sup>. Zur Herstellung der Tellurspiegel verdampfte man das Metall aus einer Wolframspirale heraus. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte durch jodometrische Maßanalyse.

Bei der Widerstandsmessung wurde eine geringe Abhängigkeit des Widerstandes von der angelegten Klemmenspannung beobachtet, und zwar nahm der Widerstand mit wachsender Klemmenspannung etwas zu, wie dies einige Autoren bereits früher feststellten<sup>2)</sup>. Da die bei Temperaturänderungen auftretenden Widerstandsänderungen den Spannungseffekt bei weitem überwogen, wurde er nicht weiter verfolgt.

Wie man aus Fig. 8 ersieht, verhält sich die bei tiefen Temperaturen kondensierte Tellurschicht zunächst genau so wie die Antimonschicht: Der Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur *reversibel* ab, denn die nach der Rückkühlung erhaltenen Meßpunkte *A'* bis *B'* liegen auf der bei der ersten Erwärmung gemessenen Kurve. Die Tellurschicht besitzt *vor* der Umwandlung, wie ein *Halbleiter*, einen stark negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Bei 298° abs. (*B* in Fig. 8) sinkt der Widerstand plötzlich *irreversibel* um vier Zehnerpotenzen. Während Antimon nach dem Widerstandssprung einen verschwindenden bzw. einen geringen positiven Temperaturkoeffizienten aufwies, zeigen die Tellurschichten auch *nach* der Umwandlung einen *negativen* Temperaturkoeffizienten (Fig. 9), der allerdings wesentlich kleiner als vor der Umwandlung ist. Die Tellurschichten verhalten sich also auch nach der Umwandlung trotz der großen Zunahme der Leitfähigkeit wie Halbleiter. Einen negativen Widerstands-Temperaturkoeffizienten zeigt aber auch reines kristallines Tellur<sup>3)</sup>, so daß es sich hierbei nicht um eine Besonderheit der *aufgedampften* Tellurschichten nach der Umwandlung handelt.

<sup>1)</sup> Die Tellurmessungen wurden von Frau Cornelia Osieka geb. Spallek ausgeführt. Das sehr reine Tellur wurde von Herrn Dozent Dr. A. Brukl, Wien, hergestellt und dem einen von uns freundlichst überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken. — <sup>2)</sup> P. Collet, Compt. Rend. **156**, 943, 1913; **158**, 1994, 1914; R. S. Bartlett, Phil. Mag. **5**, 848, 1928; R. Seidler, Ann. d. Phys. **32**, 337, 1910; H. Geipel, Ann. d. Phys. **38**, 149, 1912; **51**, 503, 1916; C. H. Cartwright u. M. Haberfeld-Schwarz, Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 648, 1935. — <sup>3)</sup> C. H. Cartwright u. M. Haberfeld-Schwarz, l. c.; vgl. auch P. W. Bridgman, Proc. Amer. Ac. Science **68**, 95, 1933.

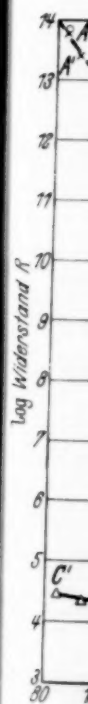


Fig.  
stand  
etwa  
Tellu  
wärm

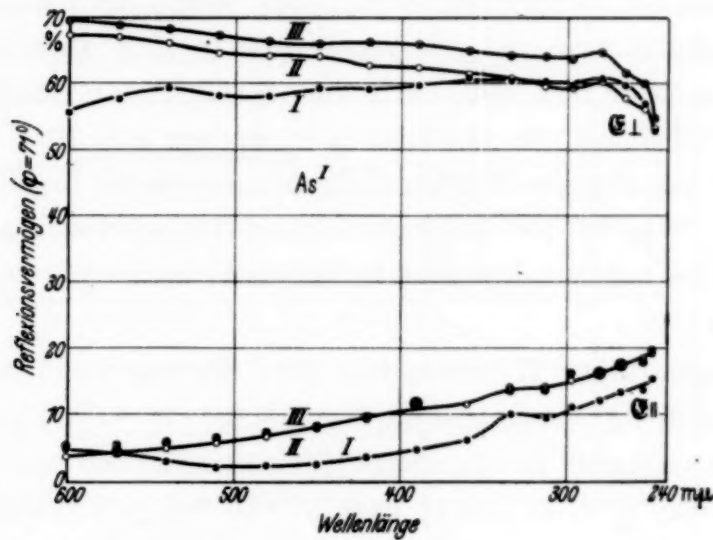


Fig. 7. Reflexionsvermögen für polarisiertes Licht ( $E_{\perp}$  und  $E_{\parallel}$ ;  $q = 71^{\circ}$ ) einer bei etwa  $80^{\circ}$  abs. kondensierten Arsenschicht ( $As^I$ ), gemessen bei  $80^{\circ}$  abs. Kurve I: Sofort nach der Herstellung bei schwachem Licht; Kurve II: Nach 20 Minuten Bestrahlung mit einer Glühlampe von 60 Watt und weiteren 20 Minuten mit einer Quarz-Quecksilberlampe von 35 Watt; Kurve III: Nach kurzzeitiger Erwärmung auf  $424,9^{\circ}$  abs.

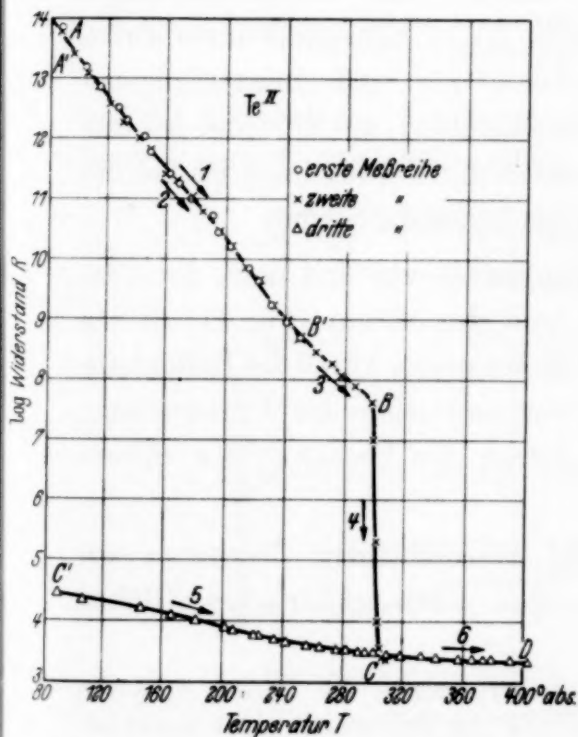


Fig. 8. Irreversible Änderung des Widerstandes (logarithmischer Maßstab!) eines bei etwa  $80^{\circ}$  abs. kondensierten  $240\text{ m}\mu$  dicken Tellurspiegels ( $Te^{II}$ ) bei zunehmender Erwärmung und reversible Änderung bei Rückkühlung.

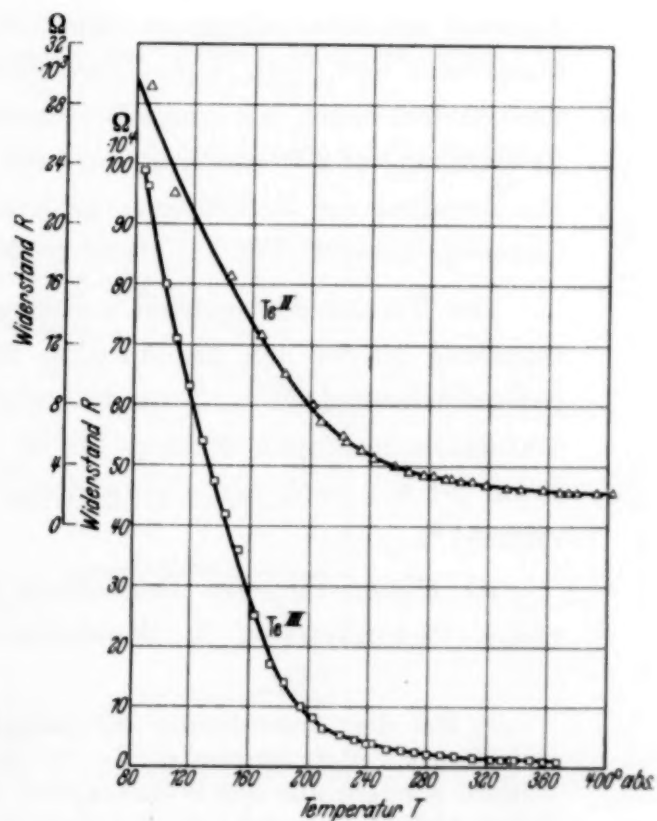


Fig. 9. Reversible Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zweier bei etwa  $80^{\circ}$  abs. kondensierter Tellurspiegel von  $240\text{ m}\mu$  ( $Te^{II}$ ) und  $60\text{ m}\mu$  ( $Te^{III}$ ) Dicke nach der Umwandlung.

Der reversible Widerstandsverlauf vor der Umwandlung und der Widerstandssprung sind gut zu reproduzieren. Bei drei untersuchten Schichten von 325 ( $\text{Te}^{\text{I}}$ ), 240 ( $\text{Te}^{\text{II}}$ ) und 60 ( $\text{Te}^{\text{III}}$ )  $\mu\text{m}$  Dicke<sup>1)</sup> ist das Widerstandsverhältnis vor und nach dem Sprung  $3,6 \cdot 10^4$ ;  $2,1 \cdot 10^4$  und  $1,8 \cdot 10^4$ . Die zugehörigen „Umwandlungstemperaturen“ liegen bei 298, 300 und 308° abs. Wie bei den Antimonschichten verlagert sich also das Umwandlungsgebiet mit zunehmender Schichtdicke ein wenig zu niedrigeren Temperaturen.

Für den spezifischen Widerstand bei 20° C der umgewandelten Schichten erhält man aus den Abmessungen die Werte <sup>2)</sup>  $6,0 \cdot 10^{-2}$  ( $\text{Te}^{\text{I}}$ ) und  $10,1 \cdot 10^{-2}$  ( $\text{Te}^{\text{III}}$ )  $\Omega \cdot \text{cm}$ , während Bridgman<sup>3)</sup> für einen Kristall parallel zur optischen Achse  $6,2 \cdot 10^{-2}$ , senkrecht dazu  $17 \cdot 10^{-2}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  findet. Auch aus dieser Übereinstimmung ist zu entnehmen, daß sich die umgewandelten Tellerschichten im kristallinen Zustand befanden.

Das Reflexionsvermögen für  $\mathcal{E}_{\parallel}$  und  $\mathcal{E}_{\perp}$  vor und nach der Umwandlung der 240  $\mu\text{m}$  und der 60  $\mu\text{m}$  dicken Tellerschicht ist aus den Fig. 10 und 11 zu ersehen. Wie bei den Antimonspiegeln nimmt das Reflexionsvermögen während der Umwandlung sprunghaft zu, während es bis zur Umwandlungstemperatur und, nach deren Überschreiten, bis zu höheren Temperaturen unverändert bleibt, wie einige Messungen bei 80° abs. nach vorangegangener Erwärmung auf 270° abs. und (nach der Umwandlung) auf 370° abs. zeigten. Die Zunahme des Reflexionsvermögens durch die Umwandlung ist bei der dünneren Schicht (Fig. 11) etwas größer als bei der dickeren.

Der Verlauf der spektralen Reflexionskurven vor und nach der Umwandlung ist für den 240  $\mu\text{m}$  (Fig. 10) und den 60  $\mu\text{m}$  (Fig. 11) dicken Spiegel nahezu gleich<sup>4)</sup>. Bemerkenswert ist der starke Abfall des Reflexionsvermögens unterhalb 300  $\mu\text{m}$  für  $\mathcal{E}_{\perp}$  vor und nach der Umwandlung, sowie für  $\mathcal{E}_{\parallel}$  nach der Umwandlung, der an das Verhalten des Silbers erinnert<sup>5)</sup>.

d) Eisen. Für die Herstellung der Eisenschichten benutzten wir reines Elektrolyteisen in Wendelform, das durch elektrisches Glühen

<sup>1)</sup> Bei der Ausrechnung der Schichtdicken wurde die Dichte 6,23 des kristallinen Tellurs eingesetzt. — <sup>2)</sup> Die Dicke von  $\text{Te}^{\text{II}}$  wurde nicht direkt bestimmt, sondern aus den Widerständen der umgewandelten Schichten  $\text{Te}^{\text{I}}$  und  $\text{Te}^{\text{II}}$  bei 20° C sowie der Schichtdicke von  $\text{Te}^{\text{I}}$  berechnet. — <sup>3)</sup> P. W. Bridgman, ZS. f. Metallkde. 18, 90, 1926. — <sup>4)</sup> Die Werte für  $\mathcal{E}_{\perp}$  liegen bei dem dickeren Spiegel (Fig. 10) etwas niedriger, vermutlich, weil dieser Spiegel nicht ganz gleichmäßig war. — <sup>5)</sup> Vgl. auch K. v. Fragstein, Ann. d. Phys. 17, 1, 1933.



zum Verdampfen gebracht wurde. Da das Metall nicht vakuumgeschmolzen war, gab es auch nach sehr langem Ausheizen noch geringe Gas-

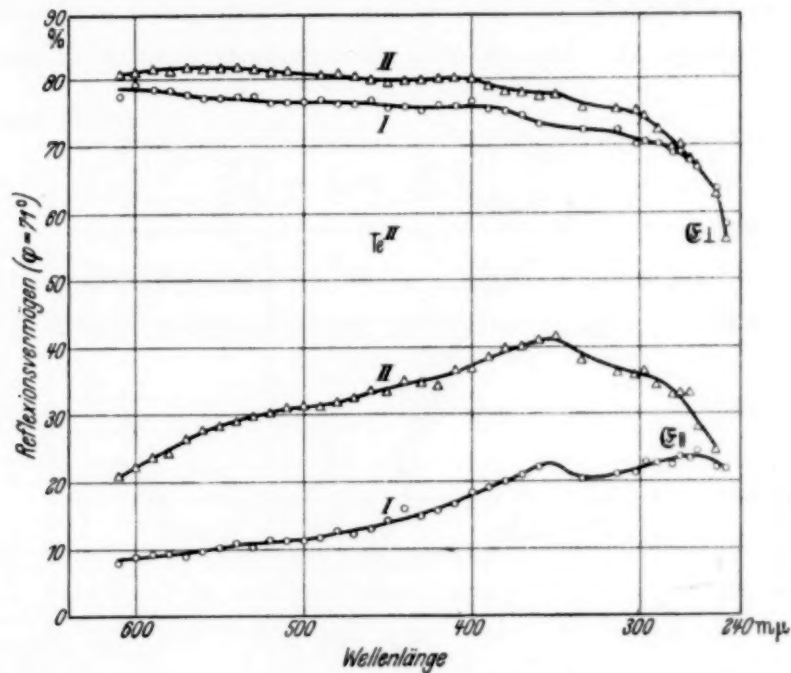


Fig. 10. Reflexionsvermögen für polarisiertes Licht ( $\mathcal{E}^\perp$  und  $\mathcal{E}^\parallel$ ;  $\varphi = 71^\circ$ ) eines bei etwa  $80^\circ$  abs. kondensierten 240 mμ dicken Tellurspiegels (TeII), gemessen bei  $80^\circ$  abs. Kurve I: Vor der Umwandlung; Kurve II: Nach der Umwandlung.

mengen während des Verdampfens ab, so daß der Druck in der Meßzelle hierbei etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr betrug.

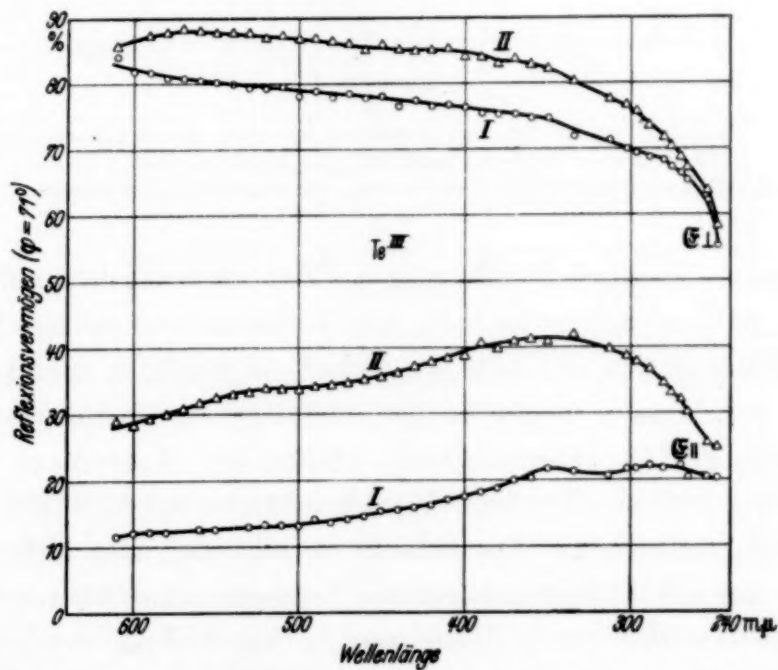


Fig. 11. Reflexionsvermögen für polarisiertes Licht ( $\mathcal{E}^\perp$  und  $\mathcal{E}^\parallel$ ;  $\varphi = 71^\circ$ ) eines bei etwa  $80^\circ$  abs. kondensierten 60 mμ dicken Tellurspiegels (TeI), gemessen bei  $80^\circ$  abs. Kurve I: Vor der Umwandlung; Kurve II: Nach der Umwandlung.

Auf poliertem Quarz und auf Glas ließ sich das Eisen bei tiefen Temperaturen nur in sehr *geringer* Schichtdicke kondensieren; bei größerer Dicke platzte die Schicht und löste sich in makroskopisch sichtbaren Flittern von der Unterlage ab. Das Reflexionsvermögen konnte daher nicht ge-

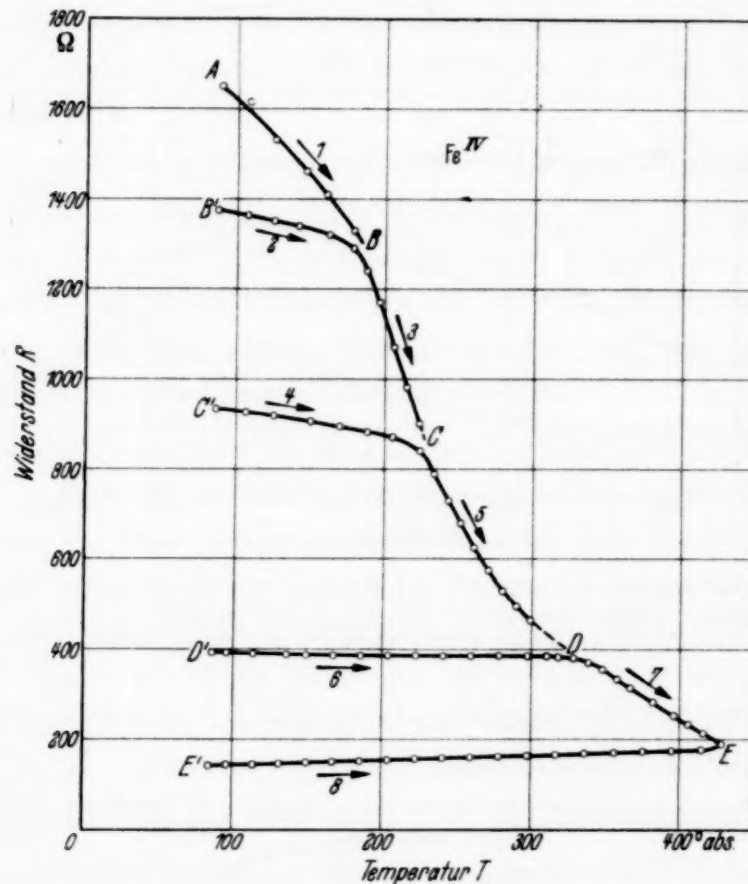


Fig. 12. Irreversible und reversible Änderung des elektrischen Widerstandes einer bei etwa 80° abs. kondensierten, 11,3  $\mu$  dicken Eischicht ( $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ) bei zunehmender Erwärmung.

messen werden. Dagegen konnte man bei den dünnen Eischichten, und ebenso bei dünnen Silberschichten, das Verhalten des elektrischen Widerstandes studieren, das von dem der früher untersuchten undurchsichtigen Schichten der Metalle ausgesprochen metallischen Charakters stark abweicht. Wie Fig. 12 erkennen läßt, nimmt der Widerstand nach dem Erwärmen auf 180° abs. (B) beim Wiedereinkühlen auf 87,2° abs. (B') nicht reversibel ab, sondern zu. Die Schicht verhält sich also ähnlich wie ein *Halbleiter*, nur mit kleinerem negativen Temperaturkoeffizienten. Je höher die Schicht erwärmt wird, desto weniger negativ ist der Temperaturkoeffizient (CC'; DD') und geht schließlich in einen positiven Widerstand-Temperaturkoeffizienten über (EE'), dessen Wert in der Größenordnung

des für kristallines kompaktes Eisen gemessenen liegt: Für  $EE'$  ergibt sich zwischen 83 und  $273^{\circ}$  abs.

$$\frac{d\rho}{dT} = 0,90 \cdot 10^{-7} \frac{\Omega \cdot \text{cm}}{\text{Grad}};$$

für massives Eisen ist

$$\frac{d\rho}{dT} = 0,42 \cdot 10^{-7} \frac{\Omega \cdot \text{cm}}{\text{Grad}}.$$

Je dünner die Eisenschicht, desto stärker negativ ist der anfängliche Widerstands-Temperaturkoeffizient. Dies zeigt die in Fig. 13 wieder-

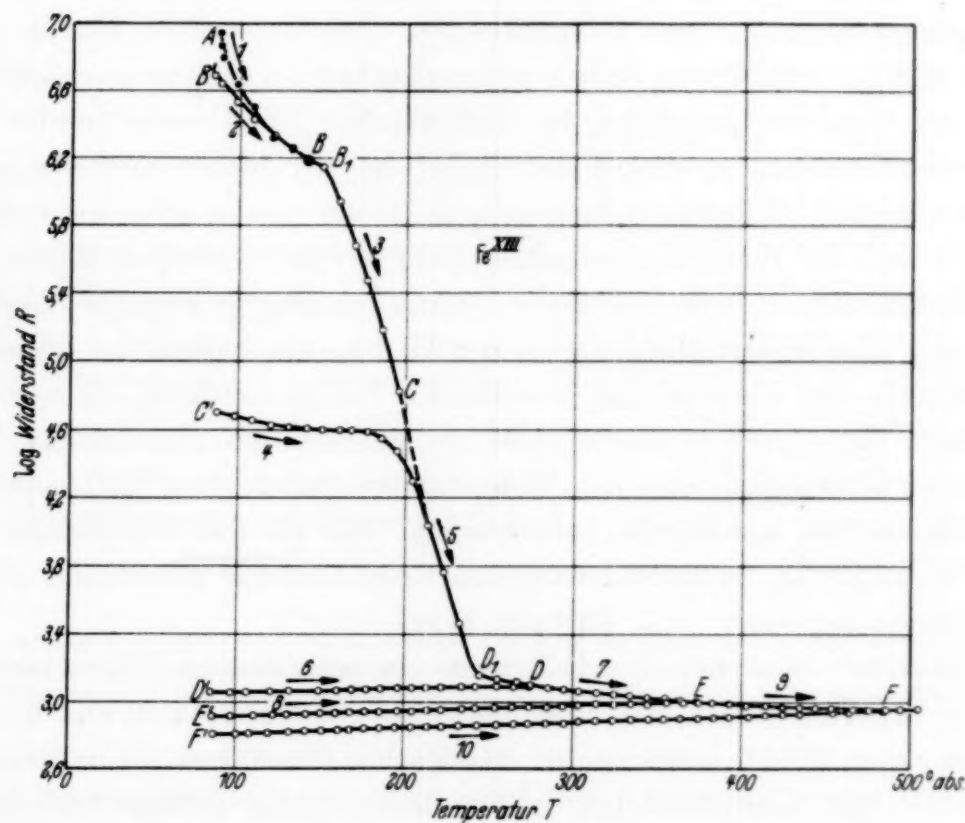


Fig. 13. Irreversible und reversible Änderung des elektrischen Widerstandes (logarithmischer Maßstab!) einer bei etwa  $80^{\circ}$  abs. kondensierten  $2,8 \text{ m}\mu$  dicken Eisenschicht ( $\text{FeXIII}$ ) bei zunehmender Erwärmung.

gegebene Widerstandskurve einer  $2,8 \text{ m}\mu$  dicken Eisenschicht, die nach dem Erwärmen bis  $141,7^{\circ}$  abs. (B) noch einmal bis  $84,5^{\circ}$  abs. ( $B'$ ) abgekühlt wurde. Wie man sieht, ist der Widerstandsverlauf  $BB'$  von  $1,53 \cdot 10^6 \Omega$  bei  $141,7^{\circ}$  abs. bis  $4,94 \cdot 10^6 \Omega$  bei  $84,5^{\circ}$  abs. reversibel, denn beim Erwärmen von  $B'$  aus mündet die Kurve wieder in den Punkt B ein. Beim weiteren Erwärmen über B hinaus fällt der Widerstand irreversibel sehr stark

ab, der Temperaturkoeffizient beim Wiedereinkühlen ist weniger negativ <sup>1)</sup> und schließlich, nach Beendigung der Umwandlung bei  $D'$ , wieder positiv ( $D' D$ ;  $E' E$ ) wie beim kristallinen kompakten Metall: Er ergibt sich zwischen 83 und 273° abs. zu

$$\frac{d \varrho}{d T} = 1,13 \cdot 10^{-7} \frac{\Omega \cdot \text{cm}}{\text{Grad}}.$$

Bemerkenswert ist der *starke irreversible Abfall*  $B_1 D_1$  des Widerstandes von  $1,42 \cdot 10^6 \Omega$  bei 150,6° abs. bis  $1,50 \cdot 10^3 \Omega$  bei 244,4° abs., also um drei Zehnerpotenzen, der deutlich bei  $B_1$  beginnt und bei  $D_1$  beendet ist. Der anfängliche negative Temperaturkoeffizient der dünnsten Eisenschicht und ihr starker Widerstandsabfall erinnern sehr an das Verhalten der kompakten Antimon- und Tellurschichten. Der Unterschied besteht nur darin, daß die Abfallkurve weniger steil verläuft als bei den (um zwei Zehnerpotenzen dickeren) Schichten der Halbmetalle. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die *Struktur* der dünnen Eisenschichten vor der starken Widerstandsabnahme von der des regulär kristallisierenden Metalls nach der Widerstandsabnahme nicht so sehr verschieden ist wie bei den Halbmetallen. Daher dürfte die *Umwandlungswärme* wesentlich kleiner sein und nicht in dem Maße wie bei den Halbmetallschichten zur örtlichen Erwärmung und Umwandlung benachbarter Stellen beitragen. Es sei noch erwähnt, daß das Temperaturgebiet, in welchem die Umwandlung der dünnsten Eisenschicht aus dem Widerstandsverhalten eines Halbleiters in das eines echten metallischen Leiters erfolgt (151° abs.), weit unterhalb der von Kramer an kathodenzerstäubten Eisenschichten gefundenen „Umwandlungstemperatur“ von 440° abs. liegt.

e) *Silber*. Auf Grund der Befunde an sehr dünnen Eisenschichten konnte erwartet werden, daß auch die früher von Suhrmann und Barth untersuchten Metalle ausgeprägten metallischen Charakters, die in dickeren Schichten nur eine allmähliche und verhältnismäßig geringe irreversible Widerstandsabnahme (auf den 10. bis 20. Teil) bei der Erwärmung auf Zimmertemperatur zeigten, in dünnen Schichten eine wesentlich größere und mehr sprunghaft verlaufende Abnahme ergeben würden. Es wurden daher die mit der Erwärmung auftretenden Widerstandsänderungen *sehr dünner*, bei etwa 80° abs. aufgedampfter Silberschichten untersucht. Die Ergebnisse an zwei solcher Schichten, deren geringe Dicke nicht ermittelt werden konnte, aber

<sup>1)</sup> Zwischen  $C$  und  $C'$  liegt die verhältnismäßig lange Zeit von 19 Minuten, in welcher der Widerstand irreversibel abgenommen hat, so daß  $C C'$  den reversiblen Widerstandsverlauf nicht richtig wiedergeben würde.



aus dem sehr großen Anfangswiderstand von  $7,2 \cdot 10^4$  bzw.  $3,9 \cdot 10^6 \Omega$  hervorgeht<sup>1)</sup>, sind in Fig. 14a und 14b wiedergegeben. Der Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur zunächst ab (*AB*) und steigt von  $130^\circ$  abs. ab irreversibel an. Beim Einkühlen (*C<sub>1</sub> C'*) und Wiedererwärmen (*C' C<sub>2</sub>*) zeigt die Schicht einen nahezu reversiblen Widerstandsverlauf mit negativem Temperaturkoeffizienten wie bei einem Halbleiter. Beim Überschreiten

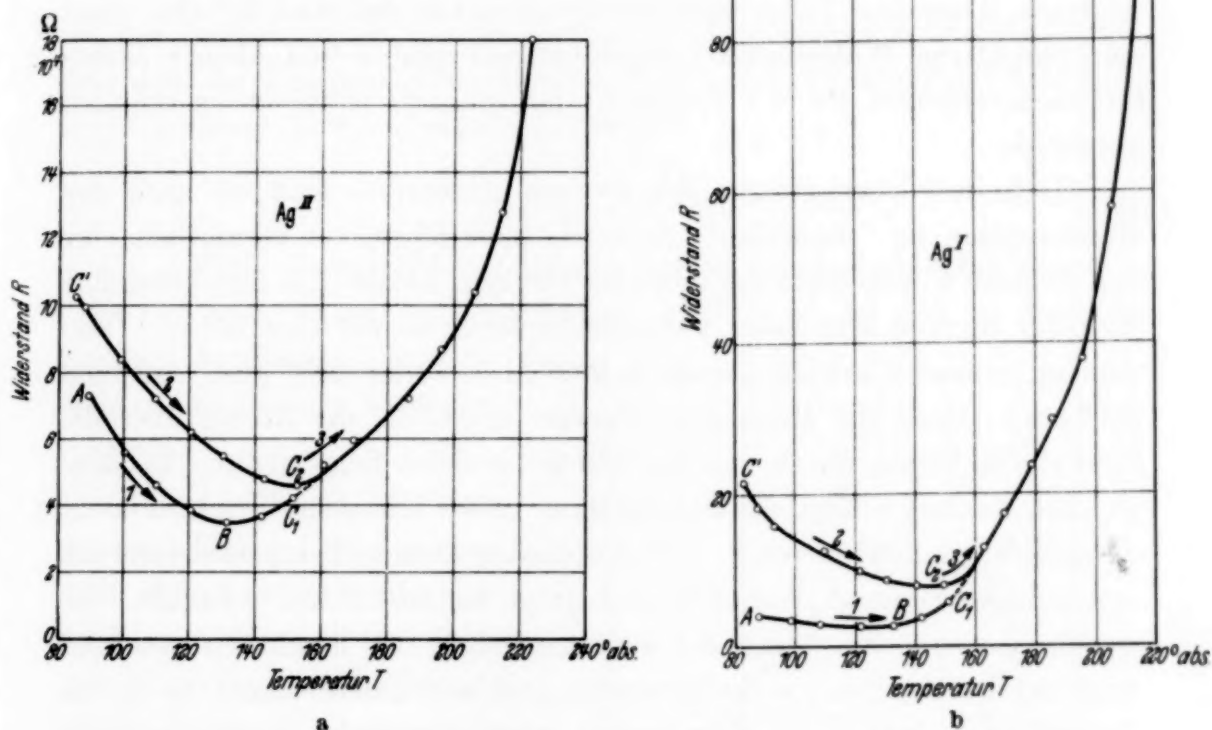


Fig. 14 a u. b. Reversible und irreversible Änderung des elektrischen Widerstandes zweier bei etwa  $80^\circ$  abs. kondensierten sehr dünner (hoher Widerstand!) Silberschichten bei zunehmender Erwärmung. a) Anfangswiderstand  $R_{90} = 7,2 \cdot 10^4 \Omega$  ( $\text{Ag}^{\text{II}}$ ); b) Anfangswiderstand  $R_{90} = 3,9 \cdot 10^6 \Omega$  ( $\text{Ag}^{\text{I}}$ ).

die Wiedereinkühlung erfolgte, steigt der Widerstand wieder irreversibel an bis zu unmeßbar hohen Werten. Es ist daher zu vermuten, daß die Silberatome, zwischen denen zu Anfang ein Stromtransport möglich war, sich mit zunehmender Temperatur soweit nähern, daß die Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen ein *Koagulieren* der Atome und damit eine Unterbrechung der Schicht bewirken. Ein starkes irreversibles Anwachsen des Widerstandes mit zunehmender Temperatur ist für andere Metalle, z. B. Quecksilber und Alkalimetalle, bereits bekannt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Eine bei  $20^\circ$  abs. aufgedampfte Ag-Schicht von etwa  $50 \text{ m}\mu$  Dicke besaß bei  $80^\circ$  abs. einen Widerstand von nur  $4 \Omega$ . — <sup>2)</sup> Z. B. A. C. B. Lovell, Proc. Roy. Soc. London (A) **157**, 311, 1936.

Sehr dünne Silberschichten verhalten sich also insofern ähnlich wie sehr dünne Eisenschichten, als sie nach der Kondensation bei tiefen Temperaturen *Halbleiter* darstellen. Der Übergang aus dem halbm metallischen in den metallischen Zustand kann aber wegen der Koagulation der Silberatome nicht beobachtet werden.

*Zusammenfassung und Besprechung der Messungsergebnisse.*

Die Versuche zeigen also, daß kompakte Schichten der Halbmetalle Antimon, Arsen und Tellur nach der Kondensation bei etwa 80° abs. einen stark negativen Widerstands-Temperaturkoeffizienten und kleines Lichtreflexionsvermögen für  $\mathcal{E} \parallel$  besitzen, daß sie also *Halbleitereigenschaften* aufweisen.

Nach den Überlegungen des zweiten Abschnitts sind sie nach der Kondensation im „amorphen“ Zustand, in welchem sie vermutlich eine der dichtesten Kugelpackung ähnliche Struktur haben. Da ihre kristalline Struktur hiervon sehr stark abweicht, müssen sie auf eine höhere Temperatur gebracht werden (Arsen  $\simeq 650^\circ$  abs., Tellur  $298^\circ$  abs., Antimon  $270^\circ$  abs.), damit die thermische Energie ausreicht, die Atome über die Schwelle zu heben, die sie von der wirklich stabilen Lage trennt. Aus dem gleichen Grunde erfolgt die Umwandlung in die kristalline Struktur nicht allmählich, sondern in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturintervall von wenigen Graden. Wahrscheinlich trägt die örtlich frei werdende *Umwandlungswärme*, die wegen der Verschiedenheit der Strukturen vor und nach der Umwandlung verhältnismäßig groß sein dürfte<sup>1)</sup>, und die an die benachbarten Molekeln weitergegeben wird, zur engen Begrenzung des Umwandlungs-Temperaturintervalls bei.

Während der Umwandlung nimmt der elektrische *Widerstand* um mehrere Zehnerpotenzen ab, gleichzeitig wächst das *Lichtreflexionsvermögen* beträchtlich an. Beide liegen nach der Umwandlung in der Größe der für kristallines Material erhaltenen Werte<sup>2)</sup>. Auch die Widerstands-Temperaturkurven verlaufen nun wie bei den kristallinen Substanzen.

Die Halbleitereigenschaften der Antimon-, Arsen- und Tellurschichten vor der Umwandlung können in folgender Weise erklärt werden.

Nach der Theorie von Slater<sup>3)</sup> erfahren die Energieniveaus der äußeren Elektronenschalen der Atome bei deren gegenseitiger Annäherung eine Verbreiterung. Es entstehen *Energiebänder*, die durch „verbotene“

<sup>1)</sup> Sie beträgt beim „explosiblen“ Antimon 2380 cal/Mol. — <sup>2)</sup> Für das Lichtreflexionsvermögen wird dies in einer späteren Arbeit gezeigt. — <sup>3)</sup> J. C. Slater, Rev. mod. Phys. **6**, 209, 1934; Phys. Rev. **45**, 794, 1934.

Energiegebiete voneinander getrennt sind. Die Energie der höchsten Quantenzustände, welche von den Elektronen infolge ihrer Fermiverteilung beim absoluten Nullpunkt besetzt sind, wird als „Grenzenergie“ bezeichnet. Liegt nun die Grenzenergie am oberen Rande eines erlaubten Energiebandes, so ist der Körper ein Isolator bzw., bei genügend hoher Temperatur, ein Halbleiter. Die Leitfähigkeit  $\kappa$  hängt dann nach der Gleichung (1)

$$\kappa = \kappa'_0 \cdot T^n \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (1)$$

von der Temperatur ab. Da der Einfluß von  $T^n$  verschwindend klein gegenüber dem der Exponentialfunktion ist, kann man im allgemeinen an Stelle von Gleichung (1) die Gleichung (2) setzen

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \quad (2)$$

in der  $\Delta E$  die *Energiedifferenz* bis zum nächst höheren erlaubten Energieband bedeutet;  $\kappa_0$  ist die Leitfähigkeit bei  $T = \infty$ , ist also ein Maß für die *Zahl der Zentren*, die Leitfähigkeitselektronen zu liefern vermögen.

Aus dem Halbleiter kann ein metallischer Leiter werden, wenn sich das besetzte Energieband und das nächst höhere erlaubte aber noch unbesetzte infolge stärkerer Annäherung der Atome überlappen.

Nach den Ausführungen in Abschnitt 2 ist nun die Dichte der „amorphen“ Arsen<sup>1)</sup>, Tellur<sup>1)</sup> und Antimonschichten wesentlich kleiner als die des kristallinen Materials. Bei ihnen können also nach der Slater'schen Theorie durchaus die Bedingungen für das Auftreten der Halbleitung erfüllt sein; wohingegen die *kristallinen* Substanzen (nach dem Überschreiten des Umwandlungsgebietes) wegen der geringeren Atomabstände *metallische* Leitfähigkeit (Überlappen der Energiebänder!) oder,

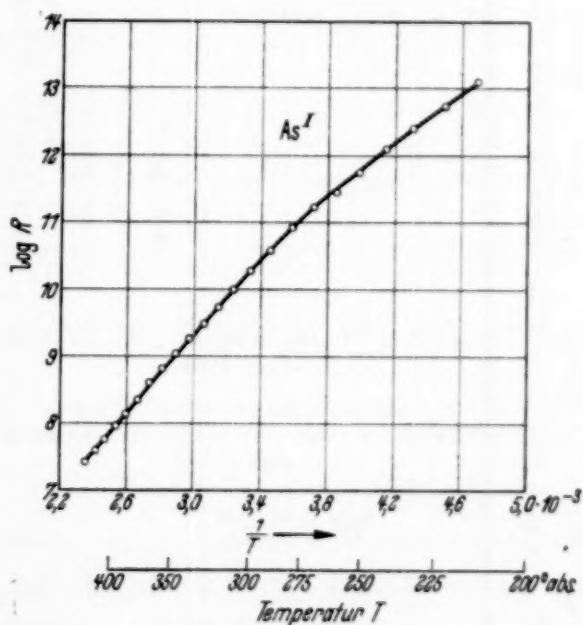


Fig. 15. log des Widerstandes als Funktion von  $1/T$  bei einer kompakten Arsenschicht ( $As^I$ ) vor der Umwandlung.

<sup>1)</sup> Die Dichte des amorphen Te ist 5,87; die des kristallisierten 6,23; die Dichte des amorphen As ist 4,71, die des kristallisierten 5,73.

Tabelle 1.  $\kappa_0$  und  $\Delta E$  von Arsen-, Tellur-, Antimon- und Silberschichten im unmetallischen (halbleitenden) Zustande vor der Erwärmung über das Umwandlungstemperaturgebiet.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Metall	$d$ in $\mu$	$R_{90}$ in $\Omega$	$R_{90}$ in $\Omega$ (**)	$R_{273}$ in $\Omega$ (***)	$\left[\frac{\kappa_0}{C}\right]_a$ in $\Omega^{-1}$	$[\kappa_0]_a$ in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\frac{\kappa_0}{C}$ in $\Omega^{-1}$	$\kappa_0$ in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$[\Delta E]_a$ in e-Volt	$[\Delta E]_a$ -Mittel in e-Volt	$\Delta E$ in e-Volt	$\Delta E$ -Mittel in e-Volt	$V_f$ in Volt
As <sup>I</sup>					$0,76 \cdot 10^{-5}$		$7,9 \cdot 10^{-2}$		0,68		1,09		
As <sup>II</sup>					$8,4 \cdot 10^{-5}$		$4,8 \cdot 10^{-2}$		0,72	0,70	1,06	1,04	9,96
As <sup>III</sup>					$3,1 \cdot 10^{-5}$		$0,81 \cdot 10^{-2}$		0,71		0,98		
Te <sup>I</sup>	325	$(20 \cdot 10^{13})^*$			$6,6 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-3}$	680	0,18		0,71		
Te <sup>II</sup>	(240) **)	$4,3 \cdot 10^{13}$	$2,76 \cdot 10^4$	$3,58 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	250	0,15	0,15	0,64	0,67	8,96
Te <sup>III</sup>	60	$(9,4 \cdot 10^{13})^*$	$9,25 \cdot 10^5$	$2,43 \cdot 10^4$	$0,19 \cdot 10^{-10}$	$0,37 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	160	0,12		0,65		
Sb <sup>III</sup>	35	$3,4 \cdot 10^7$	98,3	121,9	$0,94 \cdot 10^{-6}$	0,40	$2,41 \cdot 10^{-4}$	102	0,054		0,187		
Sb <sup>VI</sup>	(230) **)	$3,8 \cdot 10^6$	24,1	24,8	$6,22 \cdot 10^{-6}$	0,39	$17,6 \cdot 10^{-4}$	110	0,050	0,054	0,186	0,187	8,35
Sb <sup>VII</sup>	250	$3,0 \cdot 10^6$	22,5	22,7	$13,0 \cdot 10^{-6}$	0,67	$15,9 \cdot 10^{-4}$	82	0,058		0,189		
Fe <sup>XI</sup>	2,7	$1,47 \cdot 10^6$	1892				$7,8 \cdot 10^{-6}$	38			0,041		
Fe <sup>XII</sup>	(3,5) **)	$3,37 \cdot 10^6$					$4,2 \cdot 10^{-6}$	15			0,042	0,042	7,83
Fe <sup>XIII</sup>	2,8	$4,25 \cdot 10^6$	653	748			$3,7 \cdot 10^{-6}$	16			0,043		
Ag <sup>I</sup>		$1,75 \cdot 10^7$					$2,0 \cdot 10^{-7}$				0,034		
Ag <sup>II</sup>		$9,6 \cdot 10^4$					$1,5 \cdot 10^{-5}$				0,030	0,032	7,54

\*) Durch Extrapolation gewonnen. — \*\*) Aus Widerstand berechnet. — \*\*\*) Nach der Umwandlung.



beim Tellur, einen viel *kleineren* negativen Widerstands-Temperaturkoeffizienten (geringerer Abstand der Energiebänder!) als vorher aufweisen.

Um diese Folgerungen an den Messungen des Widerstandes  $R$  in Abhängigkeit von  $T$  zu prüfen, wurde in den Fig. 15 bis 18 entsprechend Gleichung (3)  $\log R$  als Funktion von  $1/T$  aufgetragen, da nach Gleichung (2)

$$\log R = \frac{\Delta E \cdot \log e}{2k} \cdot \frac{1}{T} + \log \frac{C}{\alpha_0} \quad (3)$$

ist, wobei sich  $C$  aus den Dimensionen der Schicht zu  $\frac{l}{b \cdot d}$  ergibt ( $d$  = Dicke,

$b$  = Breite,  $l$  = Länge der Schicht). Man sieht, daß die Beziehung bei *höheren*

*Temperaturen bis an das*

*Umwandlungsgebiet* heran

gut erfüllt ist (Fig. 15

bis 17). Aus der Neigung

der Geraden<sup>1)</sup> ergaben

sich die in Tabelle 1,

Spalte 12, eingetragenen

Werte für  $\Delta E$ , die bei ver-

schiedenen Versuchen mit

demselben Metall recht

gut miteinander überein-

stimmen, auch wenn die

Schichtdicken beträcht-

lich verschieden waren

wie bei  $\text{Sb}^{\text{III}}$  und  $\text{Sb}^{\text{VII}}$ .

Wie Fig. 9 erkennen

läßt, besaßen die Tellur-

schichten auch nach der Umwandlung einen negativen Widerstands-Tem-

peraturkoeffizienten. Trägt man bei ihnen  $\log R$  als Funktion von  $1/T$

auf, so erhält man bei Temperaturen oberhalb  $150^\circ \text{ abs.}$  ebenfalls einen

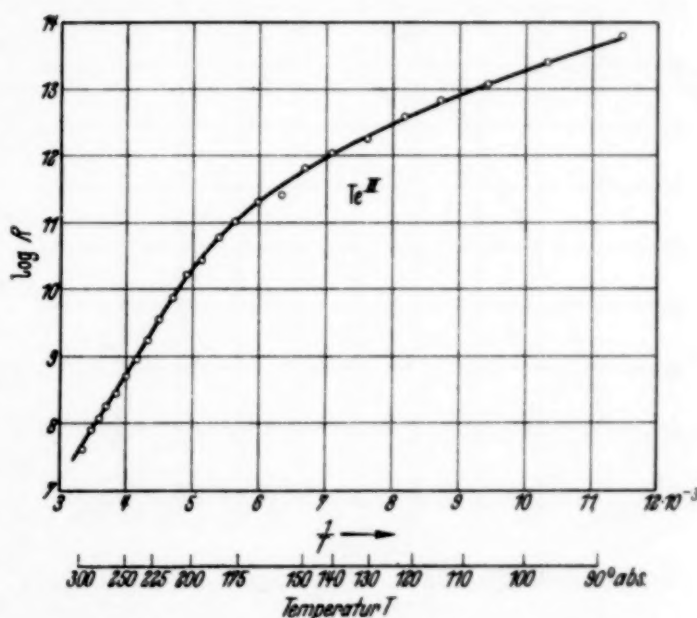


Fig. 16.  $\log$  des Widerstandes als Funktion von  $1/T$  bei einer Tellurschicht ( $\text{Te}^{\text{II}}$ ) von  $240 \text{ m}\mu$  Dicke vor der Umwandlung.

Tabelle 2.  $\alpha_0$  und  $\Delta E$  von Tellurschichten nach der Erwärmung über das Umwandlungstemperaturgebiet.

Metall	$\frac{\alpha_0}{l}$ in $\Omega^{-1}$	$\alpha_0$ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E$ in e-Volt
$\text{Te}^{\text{I}}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	280	0,15
$\text{Te}^{\text{II}}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	120	0,10
$\text{Te}^{\text{III}}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	550	0,16

<sup>1)</sup> Bei den As-Messungen im Temperaturintervall von  $296$  bis  $336^\circ \text{ abs.}$

geradlinigen Verlauf (Fig. 18). Aus der Neigung der verschiedenen Geraden ergaben sich für  $\Delta E$  bei drei Versuchen die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte. Man sieht, daß  $z_0$ , also die Zahl der Elektronen liefernden

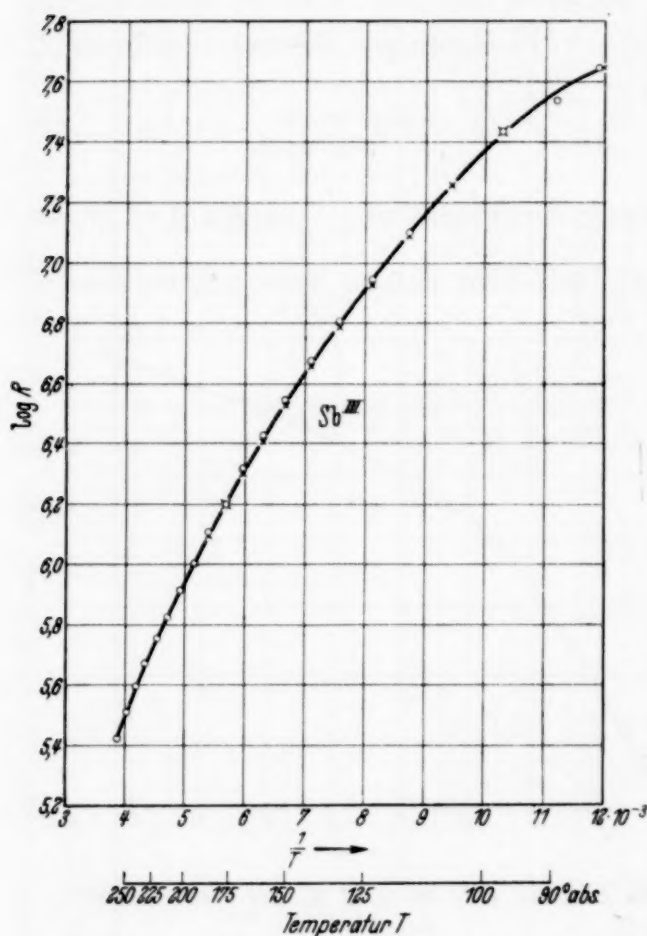


Fig. 17.  $\log$  des Widerstandes als Funktion von  $1/T$  bei einer Antimonschicht (Sb<sup>III</sup>) von 35 m $\mu$  Dicke vor der Umwandlung.

stündlich, denn die Energiebänder werden wegen der verschiedenartigen Abstände der Atome im „amorphen“ Zustand von Ort zu Ort verschieden abgegrenzt sein, und bei den tieferen Temperaturen werden in erster Linie die Elektronen durch einen Wärmestoß in das nächst höhere Band gelangen, die sich an der Stelle eines geringeren Atomabstandes befinden und deshalb eine geringere Energiedifferenz zu überwinden haben. Bei höheren Temperaturen befinden sich alle diese Elektronen in dem höheren Band und es kommen nun Zentren einheitlicherer Struktur für die Lieferung der Leitungselektronen zur Geltung, bis schließlich die einsetzende irreversible Umwandlung des Aufbaus der Schicht den Vorgang beendet. Die Zahl der

Zentren, in der gleichen Größenordnung<sup>1)</sup> liegt wie vor der Umwandlung (Tabelle 1, Spalte 9), dagegen beträgt die Energiedifferenz  $\Delta E$  jetzt nur 0,14 e-Volt (im Mittel), während sie vor der Umwandlung 0,67 e-Volt ausmachte, ganz im Sinne unserer obigen Überlegungen.

Bei tieferen Temperaturen weichen alle  $\log R / \frac{1}{T}$ -Kurven mehr oder weniger stark vom geradlinigen Verlauf ab (Fig. 15 bis 18), und zwar in dem Sinne, daß  $\Delta E$  kleiner wird. Die Werte in dem tiefsten gemessenen Temperaturintervall sind in Tabelle 1 mit dem Index  $a$  versehen. Die Verringerung von  $\Delta E$  mit abnehmender Temperatur ist durchaus ver-

<sup>1)</sup> Die Bestimmungsgenauigkeit von  $z_0$  ist sehr gering!

Zentren kleiner Energiedifferenz ist aber gering gegenüber der Hauptzahl, wie man an den um mehrere Zehnerpotenzen kleineren Werten von  $[z_0]_a$  gegenüber  $z_0$  erkennt (Tabelle 1).

Während dickere bei tiefen Temperaturen kondensierte Eisenschichten beim Erwärmen eine kontinuierliche Abnahme des Widerstandes um etwas mehr als eine Zehnerpotenz und einen reversiblen positiven Temperaturkoeffizienten bei Wiedereinkühlung aufwiesen, wurde bei *sehr dünnen Eisenschichten* (Schichtdicke wenige  $m\mu$ ) eine plötzlich einsetzende Widerstandsabnahme um mehrere Zehnerpotenzen beobachtet. Unterhalb der Temperatur, bei welcher die Umwandlung einsetzte, zeigten die Schichten einen negativen Temperaturkoeffizienten, verhielten sich also wie Halbleiter. Wie oben ausgeführt wurde, kann dieses Verhalten auf das Zusammenwirken der *Adsorptionskräfte* zwischen Eisenatomen und Unterlage und der Anziehungskräfte zwischen den Eisenatomen untereinander zurückgeführt werden. Infolge der Adsorptionskräfte sind die Abstände der Eisenatome voneinander zunächst groß, so daß nach der Slaterschen Theorie nur eine Halbleitung zustande kommt. Ist die Wärmebewegung genügend groß, so kommen die zwischen den Eisenatomen wirksamen Kräfte zur Geltung und es bilden sich kristallin geordnete Zentren aus, die allmählich zusammenwachsen. Bei sehr dünnen Silberschichten, die sich ebenfalls wie Halbleiter verhalten, überwiegen die Kräfte zwischen den Metallatomen derart, daß die Schicht mit zunehmender Temperatur immer mehr in einzelne kleine Zentren zerplatzt und der Widerstand schließlich zu unmeßbar hohen Werten anwächst.

Wir haben nun auf die *halbleitenden Eisen- und Silberschichten* ebenfalls die Gleichung (2) angewendet und die Konstanten  $\Delta E$  und  $z_0$  be-

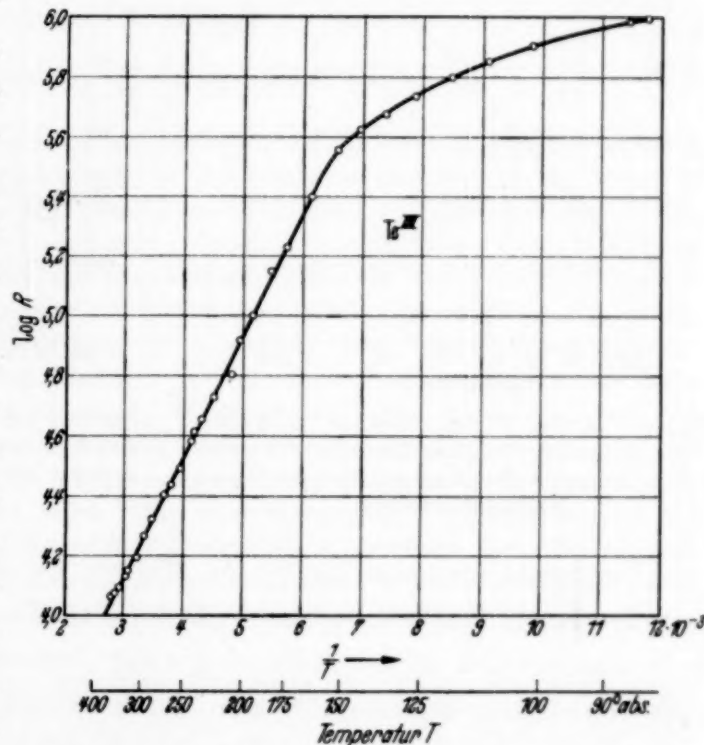


Fig. 18.  $\log$  des Widerstandes als Funktion von  $1/T$  bei einer Tellurschicht ( $Te^{III}$ ) von  $60 m\mu$  Dicke nach der Umwandlung.

Wir haben nun auf die *halbleitenden Eisen- und Silberschichten* ebenfalls die Gleichung (2) angewendet und die Konstanten  $\Delta E$  und  $z_0$  be-

rechnet (Tabelle 1). Fig. 19 und 20 zeigen, daß auch in diesen Fällen Gleichung (2) recht gut erfüllt ist. Auch hier ist  $\Delta E$  bei tiefen Temperaturen kleiner als bei höheren.

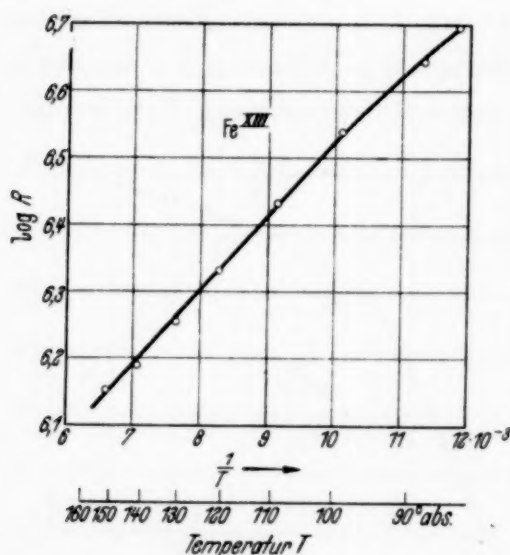


Fig. 19.  $\log$  des Widerstandes als Funktion von  $1/T$  bei einer Eischicht ( $\text{Fe}^{\text{XIII}}$ ) von 2,8  $\mu$  Dicke vor dem Überschreiten des Umwandlungsgebietes.

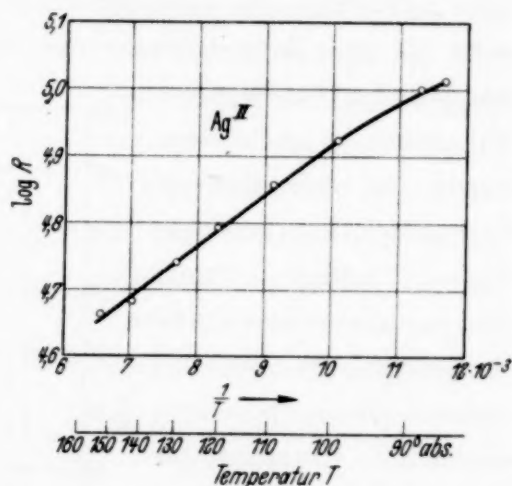


Fig. 20.  $\log$  des Widerstandes als Funktion von  $1/T$  bei einer Silberschicht ( $\text{Ag}^{\text{II}}$ ) sehr geringer Dicke ( $R_{90} = 0,96 \cdot 10^5 \Omega$ ) vor der Umwandlung.

Vergleicht man nun die für As, Te, Sb, Fe und Ag aus den Messungen berechneten  $\Delta E$ -Werte in Spalte 13 der Tabelle 1 miteinander, so erkennt man, daß sie sich in der Reihenfolge der *Ionisierungspotentiale*  $V_i$  der betreffenden Atome anordnen (Spalte 14): Je kleiner das Ionisierungspotential, um so kleiner ist die Energiedifferenz  $\Delta E$ , die benötigt wird, um die Elektronen in das nächst höhere erlaubte Energieband zu befördern; um so kleiner ist aber auch die Zahl der Zentren, die für die Lieferung der Leitfähigkeitselektronen in Betracht kommen (Spalte 9). Während der bemerkenswerte Zusammenhang zwischen  $\Delta E$  und  $V_i$  verständlich ist, vermag man den zwischen  $\alpha_0$  und  $V_i$  bzw.  $\Delta E$  nicht ohne weiteres einzusehen: immerhin kann erwähnt werden, daß sich auch die Mengenkonzstante  $A$  der von einer Metalloberfläche emittierten Glühelctronen mit abnehmender Austrittsarbeit vermindert, wenn deren Größe durch eine Besetzung der Oberfläche mit Fremdatomen verändert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Breslau, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.



(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungar. Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

## Über die Dissoziationsschemata der zweiatomigen Hydride und Deuteride. II.

Von L. Gerö und R. Schmid in Budapest.

(Eingegangen am 9. September 1939.)

Als Ergänzung unserer früheren gleichbetitelten Arbeit werden weitere Beweise aufgeführt dafür, daß die Aufstellung der Dissoziationsschemata vieler Moleküle auf unüberwindbare Schwierigkeiten stößt, wenn man auf der unbeschränkten Anwendbarkeit des Prinzips beharrt, wonach molekulare Grundzustände unbedingt in Atomgrundzustände dissoziieren müssen. Auf Grund einer Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse wird gezeigt, daß die Birge-Sponer-Extrapolationsmethode immer eine obere Grenze für die Dissoziationsenergie liefert und ferner, daß überall, wo man eine Prädissoziation und kurz darüber folgende Konvergenz an einem Molekülterm durch die Hypothese von Potentialkurven mit Maxima zu deuten versuchte, die Prädissoziation und die wirkliche Dissoziation durch zwei verschiedene, naheliegende Atomtermkombinationen hervorgerufen wird. Die entsprechenden Atomterme sind bei den Aluminium- und Borhalogeniden die zwei Komponenten der  $^2P$ -Halogengrundzustände, bei den Hydriden naheliegende angeregte Atomterme, die nicht zu den Grundelektronkonfigurationen gehören.

In einer gleichbetitelten Arbeit<sup>1)</sup> versuchte Hulthén die Argumente zu entkräften, die gegen die unbeschränkte Anwendbarkeit des Zuordnungsprinzips sprechen. Dieses besagt, daß alle Molekülgrundzustände unbedingt in Atomgrundzustände dissoziieren müssen<sup>2)</sup>. Gegen seine Behauptungen wünschen wir neben den experimentellen Tatsachen, die in unserer vorigen Arbeit bereits erwähnt wurden und von Hulthén nicht widerlegt werden konnten, noch folgendes anzuführen:

Bekanntlich fallen bei den zweiatomigen Hydridmolekülen die auf Grund des „orthodoxen“ Zuordnungsprinzips abgeleiteten Dissoziationsenergiwerte der Molekülgrundzustände oft beträchtlich höher aus, als die nach Birge-Sponer linearextrapolierten Werte, ein Umstand, welcher unserer Ansicht nach gegen dieses Zuordnungsprinzip spricht. Nunmehr behauptet Hulthén, daß aus einer großen Anzahl von Bandenspektren geschlossen werden muß, daß der linearextrapolierte Wert der Dissoziationsenergie kein oberer Grenzwert ist, daß sich also zuweilen auf experimentellem

<sup>1)</sup> E. Hulthén, ZS. f. Phys. **113**, 126, 1939. — <sup>2)</sup> L. Gerö u. R. Schmid, ebenda **111**, 588, 1939.

Wege größere Dissoziationsenergien ergeben, als man nach Birge-Sponer berechnet. Wir bedauern, daß Hulthén seine Behauptung durch kein einziges Beispiel belegt hat, zumal sich nach unserem Wissen in allen Fällen, wo die Schwingungsquanten bis zu der Dissoziationsgrenze beobachtet werden konnten, immer ein niedrigerer Wert ergab, als man nach Birge-Sponer extrapolierte. Wir versuchten, in der folgenden Tabelle sämtliche Molekülzustände zusammenzustellen, bei denen die beobachteten Schwingungsstufen der Dissoziationsgrenze genügend nahe kommen.

1	2	3	4	5	6	7
Molekül	Zustand	$\frac{D_0 - T_m}{D_0}$	$\frac{\omega_0^2}{4 \omega_0 x_0}$	$D_0$	$\frac{\omega_0^2}{4 \omega_0 x_0} - D_0$	Literatur
		$\%$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\%$	
H <sub>2</sub>	X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	0,3	40 000	36 100	10,8	1)
Hg H	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	0	3 680	3 000	22,7	2)
Cd H	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	6,13	7 900	5 467	44,4	3)
Zn H	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	11,8	10 120	6 860	47,5	4)
Cu H	X <sup>1</sup> Σ	22,7	15 600	7 580	106	5)
O <sub>2</sub>	B <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	3,1	15 000	7 420	102	6)
Na K	C <sup>1</sup> Π?	1,77	1 210	1 120	7,1	7)
Br <sup>2</sup>	B O <sub>u</sub> <sup>+</sup>	0,53	4 230	3 740	13,1	8)
J <sub>2</sub>	B O <sub>u</sub> <sup>+</sup>	0,38	5 320	4 440	19,8	9) 10)
J Cl	A <sup>3</sup> Π <sub>1</sub>	0,45	4 230	3 690	14,6	11)
Ag Cl	A <sup>1</sup> Σ?	21,7	3 050	1 750	74	12) 13)
Ag Br	A <sup>1</sup> Σ?	20,0	1 717	1 090	57,5	12)
Ag J	A <sup>1</sup> Σ?	25,3	769	556	38,5	12)
AlCl	A <sup>1</sup> Π	21,0	9 650	4 760	103	14) 15)

## Literatur.

1) H. Beutler, ZS. f. phys. Chem. (B) **27**, 287, 1934. — 2) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928. — 3) E. Svensson, Diss. Stockholm, 1935. — 4) G. Stenvinkel, Diss. Stockholm, 1936. — 5) T. Heimer, Diss. Lund, 1937. — 6) H. P. Knauss, S. S. Ballard, Phys. Rev. **48**, 796, 1935. — 7) F. W. Loomis, M. J. Arvin, ebenda **46**, 286, 1934. — 8) G. W. Brown, ebenda **38**, 1179, 1931. — 9) G. W. Brown, ebenda **38**, 709, 1931. — 10) F. W. Loomis, ebenda **29**, 112, 1927. — 11) O. Darbyshire, ebenda **40**, 366, 1932. — 12) B. A. Brice, ebenda **38**, 658, 1931. — 13) B. A. Brice, ebenda **35**, 961, 1930. — 14) W. Holst, ZS. f. Phys. **93**, 55, 1934. — 15) P. C. Mahanti, ebenda **88**, 550, 1934.

Die Werte  $D_0$  stammen von den zitierten Verfassern. Die Spalte 3 veranschaulicht prozentual, wie nahe der letzte beobachtete Schwingungszustand an die Dissoziationsenergie herankommt. Wie man sieht, bestätigen die oben angeführten Werte, die aus einer sehr großen Anzahl von Bandenspektren der verschiedensten Moleküle gewonnen sind, daß die linear-extrapolierten Werte die experimentell erhaltenen Dissoziationsenergien

recht beträchtlich überschreiten; der Überschuß ist prozentual in der Spalte 6 angegeben.

Hulthén sagt ferner: „Der typische Verlauf scheint so zu sein, daß eine  $\Delta G(v)$ -Kurve, welche bei niedrigen Kernschwingungsquantenzahlen eine negative Krümmung hat, im allgemeinen bei hohen Quantenzahlen eine positive Krümmung aufweist, und umgekehrt.“ Wir glauben, daß diese Aussage auf einem Irrtum beruht, der in der älteren Literatur oft zu finden ist. Man berief sich nämlich auf die  $G(v)$ -Kurve des  $B$ -Zustandes des  $O_2$ -Moleküls, die auf Grund von älteren Bandenkantenmessungen in der Weise von Birge gezeichnet wurde, als ob nach einer stärkeren Konvergenz bei kleinen Schwingungsquantenzahlen eine mäßigere Konvergenz bei hohen Quantenzahlen auftreten würde<sup>1)</sup>. Die Feinstrukturanalyse von Knauss und Ballard<sup>2)</sup> hat aber bewiesen, daß die auf Grund von Nullstellen gezeichnete  $G(v)$ -Kurve keinen unregelmäßigen Verlauf, d. h. keine Inflexion zeigt, sondern durch eine Parabel dritten Grades mit hoher Genauigkeit wiederzugeben ist. Ein Schluß über den Verlauf der  $G(v)$ -Kurve ist somit nur bei solchen Termen zulässig, für die nicht nur eine große Anzahl von Schwingungsstufen, sondern auch die zugehörigen Rotationsstrukturen bekannt sind. Denn nur so kann man Verzerrungen der  $G(v)$ -Kurven vermeiden<sup>3)</sup>. In der Tat erweist sich die  $G(v)$ -Kurve immer normal, d. h. ohne Inflexion, wo genügend ausgedehnte Rotationsanalyse vorliegt (z. B.  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $HgH$  usw.). Daß bei genügend ausgedehnter Analyse die  $G(v)$ -Kurven regelmäßig verlaufen, wird auch von Hulthén zugegeben, indem er schreibt: „Ausnahmen hiervon finden wir bei den stark unharmonischen Kernschwingungszuständen bei den Grundtermen der schwereren Hydride, z. B. des  $Zn$ -,  $Cd$ - und  $Hg$ -Hydrids, welche aber dafür (!) bis zu den Konvergenzstellen hinauf bekannt sind.“

Es scheint, als ob Hulthén zu der Ansicht, daß bei höheren Schwingungsquantenzahlen immer Besonderheiten auftreten, durch die graphische Methode von Rydberg geführt wurde. In der Tat zeigt im Falle einer streng linearen Abnahme der Schwingungsenergie die betreffende Parabel im  $[\Delta G(v)]^2 \sim v$ -Koordinatensystem nach einem kürzeren oder längeren

<sup>1)</sup> Siehe z. B. W. Jevons, Report on Band Spectra of Diatomic Molecules, S. 194. Cambridge 1932. — <sup>2)</sup> H. P. Knauss, S. S. Ballard, Phys. Rev. **48**, 796, 1935. — <sup>3)</sup> Diese können einerseits dadurch entstehen, daß die relative Lage der Bandenkanten zu den Nullstellen bei einer größeren Variation der Schwingungsquantenzahlen sich beträchtlich ändert (siehe das erwähnte Beispiel von  $O_2$ ), andererseits können sie aber auch von Störungen hervorgerufen werden, die nur durch eine Rotationsanalyse zum Vorschein kommen, wie z. B. bei  $AgH$  (E. Bengtsson, E. Olsson, ZS. f. Phys. **72**, 163, 1931).



scheinbar linearen Verlauf bei größeren  $v$ -Quantenzahlen eine ausgeprägte konvexe Krümmung. Dies hängt aber nicht von den Molekülzuständen ab, sondern ist eine Eigenschaft des Koordinatensystems, das bei der Abschätzung einer unteren Grenze der Dissoziationsenergie vielleicht anwendbar ist, sich jedoch für die Extrapolation höherliegender Schwingungsterme völlig ungeeignet erweist, da die  $[\Delta G(v)]^2$ -Kurve die  $v$ -Achse unter einem sehr flachen Winkel schneidet.

Wie gefährlich es sein kann, aus einer Birge-Sponer-Extrapolation weitgängige Schlüsse bezüglich des ganzen Dissoziationsvorganges zu ziehen, zeigt das Beispiel der zweiatomigen Bor- und Aluminium-Halogeniden. Eine eingehende Untersuchung der AlCl-Banden wurde von Holst<sup>1)</sup> vorgenommen. Bei der Rotationsanalyse des  ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$  AlCl-Bandensystems fand Holst eine Prädissoziation am  ${}^1\Pi$ -Term bei  $r = 10$ ,  $J = 35$ , d. h. bei ungefähr  $4010 \text{ cm}^{-1}$  über  ${}^1\Pi (v = 0, J = 0)$ . Die Konvergenzgrenze der  ${}^1\Pi$ -Schwingungsterme wurde von Mahanti<sup>2)</sup> auf Grund einer ganz kurzen Extrapolation auf  $0,6 \text{ Volt} = 4860 \text{ cm}^{-1}$  geschätzt. Die Entfernung der Konvergenz- bzw. Prädissoziationsgrenze ist also rund 800 bis 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Eine lineare Extrapolation für den unteren,  ${}^1\Sigma$ -Term führt zu einer Dissoziationsenergie  $29500 \text{ cm}^{-1}$ . Da der  ${}^1\Pi$ -Term  $38237,8 \text{ cm}^{-1}$  hoch über dem  ${}^1\Sigma$  liegt, können die beiden keinesfalls in dieselbe Atomtermkombination dissoziieren; falls die linearextrapolierte Dissoziationsenergie die richtige wäre, würden die zwei Dissoziationsgrenzen etwa  $13600 \text{ cm}^{-1}$  weit voneinander liegen.

Nachdem die zwei tiefsten Terme von Al in einem etwa zweimal so großen Abstand liegen, fühlte sich Holst durch das Zuordnungsprinzip und das Gewicht der Birge-Sponerschen Methode zu der Annahme gedrängt, daß das AlCl-Molekül im Grundzustand ein homöopolares Molekül, in dem angeregten Zustande dagegen ein heteropolares Molekül ist. Es dissoziiert also der  ${}^1\Pi$ -Term von AlCl in  $\text{Al}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen.

Es ist auffallend, daß die Prädissoziations- und Konvergenzgrenze des  ${}^1\Pi$ -Termes gerade in einer Entfernung liegen, die der Aufspaltung des  ${}^2P$ -Grundtermes des Cl-Atoms ( $881 \text{ cm}^{-1}$ ) ganz nahekommt. Dieser  ${}^2P$ -Term ist verkehrt und ein  ${}^1\Pi$ -Term ist aus der höherliegenden  ${}^2P_{1/2}$ -Komponente abzuleiten. Wenn man diesen  ${}^1\Pi$ -Term mit dem oberen Term der von Holst untersuchten Banden identifiziert, so liegt die andere,  ${}^2P_{3/2}$ -Komponente eben bei der Prädissoziationsgrenze und es ist gar nicht mehr nötig, Hypothesen über Potentialkurven mit Maxima und über  $\text{Al}^+\text{Cl}^-$ -Moleküle

<sup>1)</sup> W. Holst, ZS. f. Phys. **93**, 55, 1934. — <sup>2)</sup> P. C. Mahanti, ebenda **88**, 550, 1934.



heranzuziehen. Als Dissoziationsprodukt für den  $^1I$ -Term kommt dabei nur ein Al-Atom in einem angeregten Zustande in Frage. Bei der Zuordnung des  $^1\Sigma$ -Zustandes muß man freilich entweder die lineare Extrapolation, oder das Zuordnungsprinzip fallenlassen. Als Dissoziationsprodukt kommt auch hier nur Cl ( $^2P$ ) in Frage; in welchem Zustand aber das Al-Atom ist, kann auf Grund der bisherigen Daten nicht entschieden werden.

Eine starke Stütze für diese Deutung liefern die Spektren von AlBr und AlJ. Im AlBr-Spektrum hat Howell<sup>1)</sup> das analoge  $^1I \rightarrow ^1\Sigma$ -System nur bis  $v' = 3$  messen können, bei  $v' = 4$  erfolgt Prädissoziation. Der Grund dafür, daß die Prädissoziation schon bei so kleinen Schwingungsquantenzahlen einsetzt, liegt darin, daß die Aufspaltung des Brom-Grundterms  $3685\text{ cm}^{-1}$  beträgt, also viel größer als die des Cl-Grundterms ist. Da die Aufspaltung des Jod-Grundzustandes  $7600\text{ cm}^{-1}$  beträgt, kann man erwarten, daß bei AlJ schon das ganze  $^1I \rightarrow ^1\Sigma$ -Bandensystem prädissoziiert ist. In der Tat gelang es nicht, ein ähnliches Bandensystem wie bei AlCl und bei AlBr auch bei AlJ in Emission zu erhalten. Nur in Absorption konnte Miescher<sup>2)</sup> das analoge AlJ-System, das wegen Prädissoziation völlig diffus war, photographieren.

Die entsprechenden Bandensysteme  $^1I \rightarrow ^1\Sigma$  des AlCl, AlBr und AlJ liegen ungefähr in demselben Spektralbereich. Die Anregungsenergie des  $^1I$ -Terms verschiebt sich zwar ein wenig von AlCl bis AlJ nach kleineren Wellenzahlen, dies entspricht aber gerade den kleiner werdenden Dissoziationsenergien der  $^1\Sigma$ -Grundzustände. Die Energiedifferenz der Dissoziationsgrenzen der oberen und unteren Zustände ist also in allen drei Molekülen gleich. Dies würde aber laut der Holtschen Hypothese auf gleiche Elektronenaffinitäten der Halogenatome Cl, Br und J führen, was offensichtlich nicht der Fall sein kann, da auf Grund der chemischen Eigenschaften vielmehr eine Abnahme der Elektronenaffinitätswerte von Cl bis J zu erwarten ist.

Manche andere Halogenidmoleküle zeigen übrigens auch angeregte  $^1I$ -Terme mit Prädissoziation und danach folgende Konvergenz auf und man kann feststellen, daß sich die Prädissoziationshöhe von der wahrscheinlichsten Konvergenzhöhe des Terms in einem Abstand befindet, der dem Abstand der  $^2P_{3/2}$ - und  $^2P_{1/2}$ -Termkomponenten des betreffenden Halogenatoms auffallend nahekommt, so daß es durchaus unbegründet erscheint, negative Halogenionen als Dissoziationsprodukte anzunehmen, um dadurch

<sup>1)</sup> H. G. Howell, Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 696, 1935. —

<sup>2)</sup> E. Miescher, Helv. Phys. Acta **9**, 693, 1936.

das Zuordnungsprinzip und die Extrapolierbarkeit der Dissoziationsenergien nach Birge-Sponer zu retten.

Daß z. B. im Falle der Borhalogeniden die in Stockholm bevorzugte Deutung mit negativen Halogenionen als Dissoziationsprodukte zu unmöglichen Elektronenaffinitätswerten führt, wurde auch schon von Miescher<sup>1)</sup> bemerkt. Allerdings hat auch Miescher an dem orthodoxen Zuordnungsprinzip festgehalten und wußte sich nur dadurch zu helfen, daß er die oberen und unteren Bandenterme demselben Dissoziationszustand zuordnete und eine Dissoziationsenergie des Grundzustandes annahm, die z. B. bei BCl um etwa 30% höher ist als der linearextrapolierte Wert.

Hulthén meint, daß wir statt etwa AlH, dessen Spektrum er für genügend gesichert hält, solche Moleküle als Beispiele gewählt hätten, für die nur wenig umfangreiche Daten vorliegen. Wir möchten darauf hinweisen, daß sich eben an unseren Beispielen am besten zeigen ließ, wie unmöglich eine unbeschränkte und formale Durchführung des Zuordnungsprinzips ist. Um das zu beweisen, sind z. B. die Daten von BH<sup>+</sup> völlig genügend.

Um ein gesichertes Dissoziationsschema aufstellen zu können, reichen die bisher publizierten Daten über AlH noch lange nicht aus. Es fehlt vor allem die Beobachtung eines Interkombinationssystems zwischen den Singulett- und Triplettzuständen. Noch viel wesentlicher ist aber unserer Ansicht nach, daß in der Reihe der bisher beobachteten Al I-Atomterme bedeutende Lücken vorliegen. Um diese zu beseitigen, wurde in unserem Institut die Bestimmung des  $sp^2\ ^4P$ -Terms und zugleich die Ausmerzung des von Lansing fehlerhaft angegebenen  $sp^2\ ^2D$ -Terms vorgenommen. Dabei entging uns eine Arbeit von Paschen<sup>2)</sup>, in der außerdem noch mehrere Ergänzungen zum Al I-Termschema angegeben sind. Es fehlen aber immer noch mehrere Dubletterme der  $sp^2$ - und  $sps$ -Konfigurationen, die bei der Zuordnung der Molekülterme zu den Atomtermkombinationen sicherlich nicht außer acht gelassen werden dürfen.

In einer zunächst folgenden Arbeit geben wir ein Dissoziationsschema, das mit dem Fortschritt der Experimente vielleicht noch Abänderungen erfahren kann, das aber die bisher bekannten Daten ohne gekünstelte Zusatzhypothesen zu erklären vermag<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> E. Miescher, *Helv. Phys. Acta* **8**, 279, 1935. — <sup>2)</sup> F. Paschen, *Ann. d. Phys.* (5) **12**, 509, 1932. — <sup>3)</sup> Die Hulthénsche Deutung benötigt nämlich: 1. Für den Grundzustand eine Dissoziationsenergie, die höher ist als der Birge-Sponer-Wert [denn aus den Daten von Holst und Hulthén (W. Holst,

Hulthén hat Recht darin, daß unsere Aufmerksamkeit auf die Unhaltbarkeit des orthodoxen Zuordnungsschemas durch die Existenz der  $\Sigma^-$ -Terme gelenkt wurde. Die Bestrebung des Stockholmer Instituts, die zuerst dort beobachteten  $\Sigma^-$ -Terme aus dem Wege zu schaffen, ist aber unverständlich. Der  $^2\Sigma^-$ -Term von CdH wurde von dem stark gestörten  $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$ -Bandensystem resorbiert, während ein  $^1\Sigma^-$ -Term bei AlH von Hulthén aus Al ( $^4P$ ) + H ( $^2S$ ) aufgebaut angenommen wird, so daß also der ursprünglich als  $^1\Sigma^-$  beobachtete Term jetzt anscheinend als  $^3\Sigma^-$  gedeutet wird.

Wir fürchten aber, daß bei MgH diese beiden Verfahren versagen werden, denn das Termschema des Mg-Atoms ist bis zu hohen Energien vollständig bekannt und der Term, aus dem allein ein  $\Sigma^-$ -Hydridterm überhaupt entstehen kann, nämlich der  $p^2\ ^3P$ -Term, liegt bei  $57812\text{ cm}^{-1}$  über dem  $s^2\ ^1S$ -Grundzustand. Wenn man den  $^2\Sigma^-$ -Term unter Beibehaltung des alten Zuordnungsprinzips in diesen  $^3P$ -Term dissoziieren läßt, so erhält man eine Dissoziationsenergie, die rund doppelt so groß ist als die des MgH-Grundzustands. Außer dieser unverständlich großen Dissoziationsenergie des  $^2\Sigma^-$ -Terms stößt man aber bei MgH auch auf andere unüberwindbare Schwierigkeiten. Es wurden nämlich an den Termen  $B^2\Pi$ ,  $C^2\Sigma^-$  und  $D^2\Sigma^+$  Prädissoziationserscheinungen beobachtet<sup>1)</sup>. Diese drei Prädissoziationsstellen sind ein paar Tausend  $\text{cm}^{-1}$  voneinander entfernt und verlangen also drei verschiedene Atomtermkombinationen als Prädissoziationsgrenzen. Wenn man den MgH-Grundzustand in Mg ( $^1S$ ) + H ( $^2S$ ) dissoziieren läßt, so liegt in der Nähe der drei Prädissoziationshöhen nur der einzige  $sp\ ^3P$ -Term. Um ein Dissoziationsschema zu erhalten, das zwar nicht das Zuordnungsprinzip, wohl aber alle experimentellen Ergebnisse berücksichtigt, muß man auch hier die Leiter der Atomtermkombinationen erheblich herunterschieben.

Ein entsprechendes Herunterschieben der Leiter der Atomtermkombinationen muß auch bei den Hydriden der Elemente der vierten Vertikalreihe des periodischen Systems durchgeführt werden. Schon in der ersten

E. Hulthén, ZS. f. Phys. **90**, 712, 1934):  $\omega_e = 1682,57\text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_e x_e = 29,145\text{ cm}^{-1}$ , berechnet man  $D_e = 24300\text{ cm}^{-1}$  und nicht „ungefähr 26000“, wie Hulthén angibt]. 2. Eine Potentialkurve mit Maximum für den  $A\ ^1\Pi$ -Zustand. 3. Erscheinen von solchen Rotationstermen, die schon über der eigenen Grenzkurve liegen würden. 4. Eine Dissoziation eines  $^1\Sigma^-$ -Terms in eine Atomtermkombination  $^4P + ^2S$ , aus der bekanntlich nur Triplett- und Quintetterme stammen usw.

<sup>1)</sup> R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 442, 1929; A. Guntch, ZS. f. Phys. **104**, 584, 1937; B. Grundström, Diss. Stockholm, 1936.



gleichbetitelten Arbeit haben wir darauf hingewiesen, daß die von Shidei<sup>1)</sup> am  $B^2\Sigma$ -Term beobachtete Prädissoziation nicht mit der Konvergenzgrenze dieses Terms zusammenfallen kann. Wir haben nun eben in der Energiehöhe der wahrscheinlichsten Konvergenzgrenze eine Prädissoziation am  $A^2\Delta$ -Term gefunden, so daß jetzt völlig sichergestellt ist, daß in der Nähe auch eine zweite Atomtermkombination liegen muß. Außerdem weist der von Shidei beobachtete anormal große Vibrations-Isotopieeffekt am (0,0)-Band des  $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ -Systems auf eine Störung hin, die nur von einem zweiten  $^2\Delta$ -Term hervorgerufen werden kann. Diese zwei Befunde bringen das Herunterschieben der Atomtermkombinationsleiter notwendigerweise mit sich, denn unter den niedrigsten Termen des Kohlenatoms gibt es weder ein Termpaar, das einige Tausend  $\text{cm}^{-1}$  weit voneinander liegt, noch solche Terme, aus denen zwei  $^2\Delta$ -Terme abgeleitet werden könnten. Näheres darüber wird demnächst mitgeteilt.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

*Anmerkung bei der Korrektur.* In einer während der Korrektur erschienenen Arbeit berichtet Grundström<sup>2)</sup> über die Analyse eines  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ - und eines  $^1\Sigma^* \rightarrow ^1\Sigma$ -Bandensystems des InH-Moleküls. Beide Systeme zeigen Prädissoziationerscheinungen, zu deren Deutung das Vorhandensein eines  $\Sigma^-$ -Terms unbedingt nötig ist, nachdem die  $c$ -Komponente des  $^1\Pi$ -Terms allein bei tieferer Energie prädissoziiert. Andererseits kann aus dem  $^2P$ -Grundzustand des In-Atoms nur ein  $^1\Sigma$ -Term entstehen. Schon diese zwei Tatsachen schließen die Anwendung des alten Zuordnungsprinzips bei InH völlig aus.

<sup>1)</sup> T. Shidei, Jap. J. of Phys. **11**, 23, 1936. — <sup>2)</sup> B. Grundström, ZS. f. Phys. **113**, 721, 1939.



## Zur Frage der Existenz des $\text{He}^5$ -Kerns.

Von P. Jensen in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1939.)

Es wurde nach Protonen gesucht, welche der hypothetischen Reaktion  $\text{H}^2(\alpha, p)\text{He}^5$  entstammen. Das Ergebnis war negativ. Die Gesamtheit der vorliegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen bietet keinen Anlaß, einen  $\alpha$ -stabilen  $\text{He}^5$ -Kern oder  $\text{Li}^5$ -Kern anzunehmen.

*1. Ziel der Untersuchung.* Auf Grund von experimentellen Arbeiten und theoretischen Überlegungen verschiedener Autoren<sup>1)</sup> ist man überwiegend zu der Ansicht gekommen, daß es  $\alpha$ -stabile Kerne mit der Masse 5, insbesondere einen stabilen  $\text{He}^5$ -Kern, nicht gibt, sondern daß dieser Kern, wenn er z. B. bei dem Prozeß  $\text{Li}^7(d, \alpha)\text{He}^5$  entsteht, sehr rasch in  $\alpha$ -Teilchen und Neutron zerfällt. Die Lebensdauer des  $\text{He}^5$  wird von Williams, Shepherd und Haxby (a. a. O.) zu  $6 \cdot 10^{-20}$  sec geschätzt. Nur eine experimentelle Untersuchung ist hiermit nicht im Einklang; Joliot und Zlotowski<sup>2)</sup> beobachteten, als sie Deuteroparaffin mit  $\text{Po}\alpha$ -Teilchen bestrahlten, in der Wilson-Kammer und bei Absorptionsversuchen geladene Teilchen, die sie für die Protonen des angenommenen Prozesses  $\text{H}^2(\alpha, p)\text{He}^5$  hielten. Sie bestimmten die Energietönung der Reaktion zu  $-0,1 \pm 0,3$  e-MV und damit die Masse des  $\text{He}^5$ -Kerns zu  $5,0106 \pm 0,0005$ ; folglich sollte dieser Kern in bezug auf Neutronenemission stabil sein. Die Ausbeute des Prozesses soll mit  $\text{Po}\alpha$ -Teilchen rund  $10^{-5}$  betragen.

Die Frage der Stabilität des  $\text{He}^5$  ist von erheblichem Interesse, nicht nur für die Vorstellungen vom Kernbau, sondern z. B. auch für die Sternphysik<sup>3)</sup>. Deshalb wurde versucht, den erwähnten Widerspruch aufzuklären.

Bei ihren Wilson-Versuchen über das  $\text{He}^5$  benutzten Joliot und Zlotowski ein starkes Magnetfeld. Aus der magnetischen Krümmung und ihrem Verlauf längs der Teilchenbahn wurde auf die Natur und Energie des Teilchens geschlossen. Die nach dieser Methode gewonnenen Ergebnisse für die bekannte Reaktion  $\text{B}^{10}(\alpha, p)\text{C}^{13}$  sind leider nicht sehr geeignet, die

<sup>1)</sup> W. Bothe u. H. Maier-Leibnitz, Naturwiss. **25**, 25, 1937; J. H. Williams, W. G. Shepherd u. R. O. Haxby, Phys. Rev. **51**, 888, 1937; **52**, 390, 1937; H. Staub u. W. E. Stephens, Phys. Rev. **54**, 236, 1938; **55**, 845, 1939; R. d' E. Atkinson, ebenda **48**, 382, 1935; H. A. Bethe, ebenda **55**, 434, 1939. — <sup>2)</sup> F. Joliot u. I. Zlotowski, Journ. de phys. **9**, 403, 1938. — <sup>3)</sup> Z. B. C. F. von Weizsäcker, Phys. ZS. **38**, 176, 1937; **39**, 633, 1938; H. A. Bethe, a. a. O.

Zuverlässigkeit dieser Methode zu erhärten<sup>1)</sup>; z. B. konnten die Autoren hierbei eine von mehreren Seiten völlig sichergestellte Protonengruppe mit einer Energietönung von 3,1 e-MV<sup>2)</sup> nicht finden. Daher schienen uns die weiteren Versuche über He<sup>5</sup>, die Joliot und Zlotowski nach der altbewährten Absorptionsmethode angestellt haben, die größere Überzeugungskraft zu haben. Diese Versuche haben wir daher wiederholt, in weitgehender Anlehnung an die Versuchsbedingungen der genannten Autoren.

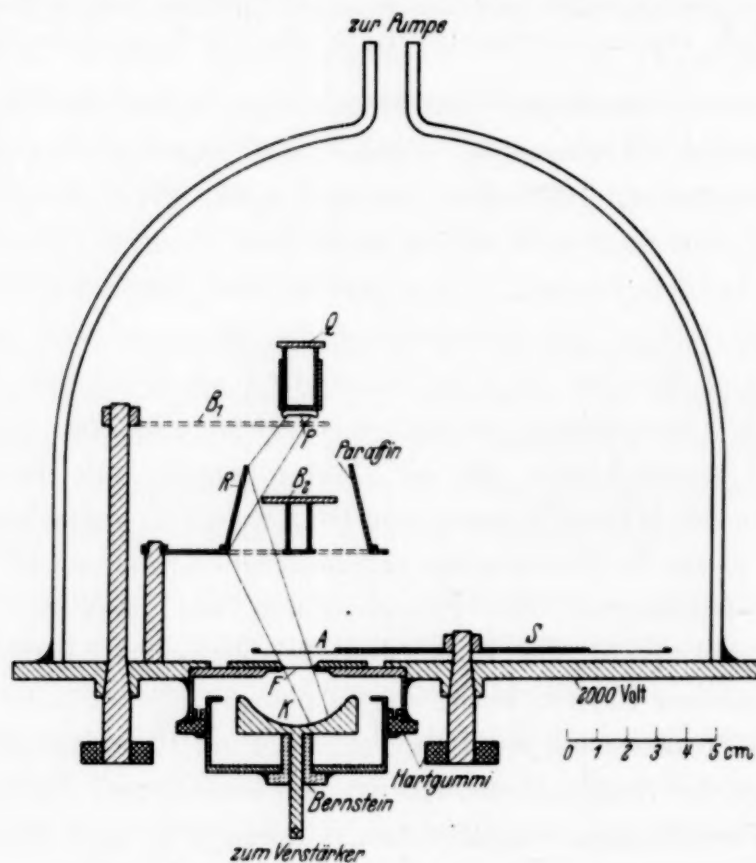


Fig. 1. Versuchsanordnung.

2. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben.  $\alpha$ -Teilchen des Po-Präparats  $P$  trafen auf die 0,1 mm dicke Schicht aus leichtem oder schwerem Paraffin, die auf der Innenseite des konischen Ringes  $R$  angebracht war. Ein Teil der von hier ausgehenden sekundären Teilchen passierte die Absorptionsfolie  $A$  aus Aluminium (angenommenes Luftäquivalent: 1,62 mg/cm<sup>2</sup> Al gleich 1 cm Luft). Durch Drehen der Scheibe  $S$  wurden verschiedene Dicken eingeschaltet. Hierauf gelangten die Teilchen durch das Fenster  $F$  in die mit atmosphärischer Luft gefüllte, 2 cm tiefe Ionisationskammer  $K$ . Die hier auftretenden Stromstöße wurden einem

<sup>1)</sup> F. Joliot u. I. Zlotowski, Journ. de Phys. **9**, 393, 1938. — <sup>2)</sup> W. Bothe u. H. Maier-Leibnitz, ZS. f. Phys. **107**, 513, 1937; dort weitere Literatur.

Proportionalverstärker mit Schleifenzillograph zugeführt und photographisch registriert.

Durch die ringsymmetrische Anordnung wurde eine wesentlich größere „Lichtstärke“ erreicht als bei Joliot und Zlotowski, bei mindestens gleich guter Geometrie. Die wirksamen Emissionswinkel wurden etwas kleiner gewählt als bei Joliot und Zlotowski, nämlich 45 bis  $69^\circ$  (gegenüber 57 bis  $90^\circ$ ); der am häufigsten vertretene Winkel war  $56^\circ$ . Hierdurch war es möglich, das Kammerfenster  $F$  dick genug zu machen, um die schwer vermeidbaren Verseuchungs- $\alpha$ -Teilchen von der Kammer fernzuhalten, ohne die elastisch ausgelösten Protonen oder Deuteronen ganz abzubremesen. Das Kammerfenster bestand aus einem Glimmerblatt von 4,1 cm Luftäquivalent und war zur Regelung des Feldverlaufs mit Blattgold bedeckt. An Stelle des Spitzenzählers wurde die Ionisationskammer mit Proportionalverstärker benutzt, weil dabei bessere Möglichkeit bestand, aus der Ausschlagsgröße auf die Natur der Teilchen zu schließen. Aus diesem Gesichtspunkt wurde auch der Kammer die halbkugelförmige Form gegeben wie Fig. 1 zeigt, damit die wirksame Weglänge der Teilchen gut definiert war.

Das Po-Präparat hatte 16,7 mC Anfangsaktivität; das Polonium war einseitig auf einem runden Silberblech von 8 mm Durchmesser niedergeschlagen. Die Oberflächenreinheit des Präparats wurde an Hand der Bragg'schen Kurve mit dem Fränzschen Instrument kontrolliert. Das Präparat hing an einer Brücke, von der in dem gezeichneten Schnitt nur der Querträger  $Q$  zu sehen ist. Mit der schwenkbaren Blende  $B_1$  konnte das Präparat abgedeckt werden, um den Nulleffekt zu messen. Die Blende  $B_2$  hielt vom Präparat ausgehende H- und  $\beta$ -Strahlen von der Kammer fern; sie war auf einem schmalen, in der Grundfläche des Ringes  $R$  liegenden Kreuz angebracht, das 4,1% der registrierbaren Teilchen abfing.

Wie Joliot und Zlotowski haben wir schweres und leichtes Paraffin untersucht; das schwere enthielt 99,3% schweren Wasserstoff nach Angabe der „Norsk Hydro“. Nach Energie- und Impulssatz sind die mittleren Reichweiten der sekundären Teilchen für den kleinsten vorkommenden Winkel ( $45^\circ$ ):

	$R_{max}$
Elastisch gestoßene Protonen .....	5,38 cm
Elastisch gestoßene Deuteronen .....	5,96 „
An C-Kernen reflektierte $\alpha$ -Teilchen .....	2,85 „
Protonen von $\text{H}^2$ ( $\alpha, p$ ) nach Joliot .....	10,61 „

(Energie-Reichweitebeziehung nach Bethe, 1937/38;  $E_{\text{Po}\alpha} = 5,30 \text{ e-MV}$ ).

Da das Kammerfenster für die schräg einfallenden sekundären Teilchen im

Mittel 4,3 cm Luftäquivalent hatte, waren die Ausläufer der „elastischen“ Protonen- und Deuteronengruppe und der Hauptteil der fraglichen Umwandlungsprotonen zu erwarten.

Um die ganze Anordnung zu prüfen, haben wir einen dritten Ring mit einer ebenfalls dicken Borschicht versehen und unter sonst unveränderten experimentellen Bedingungen die Absorptionskurve der Protonen des Prozesses  $B^{10}(\alpha, p)C^{13}$  aufgenommen. Bei diesem Prozeß ist eine starke Protonengruppe bekannt, welche einer Energietönung von 0,4 e-MV entspricht <sup>1)</sup>. Als größte Reichweite dieser Gruppe war unter unseren Bedingungen 31,7 cm zu erwarten.

3. *Ergebnis.* Es wurden alle Ausschläge gezählt, deren Größe einer Energieabgabe von mindestens 0,2 e-MV innerhalb des Kammervolumens entsprach. Auf diese Weise wurden z. B. alle Protonen sicher erfaßt, deren Restreichweite bei Eintritt in die Kammer zwischen 0,2 und 25 cm lag. Die erhaltenen integralen Absorptionskurven zeigt Fig. 2. Die angeschriebenen Ausbeuten gelten für den vollen Raumwinkel  $4\pi$  und wurden aus der Geometrie der Apparatur berechnet. Der Nulleffekt, d. h. die Zahl der Ausschläge bei abgedecktem  $\alpha$ -Präparat, der keinerlei Gang oder Spitzen zeigte und 1,3/min betrug, ist durchweg abgezogen.

Bei der Bestrahlung des *gewöhnlichen* Paraffins wurde Kurve I gemessen. Die beobachtete maximale Reichweite der elastisch gestoßenen Protonen ist um etwa 0,8 cm größer als die berechnete mittlere Reichweite. Diese Abweichung ist durch die Reichweitenstreuung voll erklärt, zumal man den äußersten Ausläufer einer Gruppe von sehr großer Intensität vor sich hat. Bei der Bestrahlung des *Deutero*-Paraffins wurde Kurve II gemessen. Die beobachteten Teilchen sind zweifellos elastisch gestoßene Deuteronen. Die Ausschläge waren um den Faktor 1,4 größer als mit leichtem Paraffin, wenn entsprechende Stellen der beiden Absorptionskurven I und II verglichen wurden; in der Tat ist  $\frac{4}{3}$  das bekannte Verhältnis der Ionisierungsvermögen von Deuteronen und Protonen gleicher Reichweite. Die maximale Reichweite der Deuteronen ist, ebenfalls in Übereinstimmung mit den berechneten Werten, um 0,6 cm größer als die der elastischen Protonen. Die beiden Kurven I und II gehen durch Parallelverschiebung längs der Abszissenachse ineinander über, wie es nach Rutherford und Kempton <sup>2)</sup> zu erwarten ist.

Man sieht nun, daß jenseits der Gruppe der „elastischen“ Deuteronen keine Andeutung von Teilchen größerer Reichweite vorhanden ist. Nach

<sup>1)</sup> Z. B. H. Miller, W. E. Duncanson, A. N. May, Proc. Cambr. Phil. Soc. **30**, 549, 1934; R. F. Paton, ZS. f. Phys. **90**, 586, 1934. — <sup>2)</sup> Lord Rutherford u. A. E. Kempton, Proc. Roy. Soc. London **143**, 724, 1933.



den Angaben von Joliot und Zlotowski wäre eine Protonengruppe von 10,6 cm Reichweite mit einer Ausbeute von rund  $10^{-5}$  zu erwarten gewesen. Die zu erwartende Absorptionskurve dieser Protonen läßt sich genau nur dann berechnen, wenn die Anregungsfunktion der zur Diskussion stehenden Reaktion genau bekannt ist, da das Paraffin in dicker Schicht benutzt wurde. Aus den Angaben von Joliot und Zlotowski geht hervor, daß

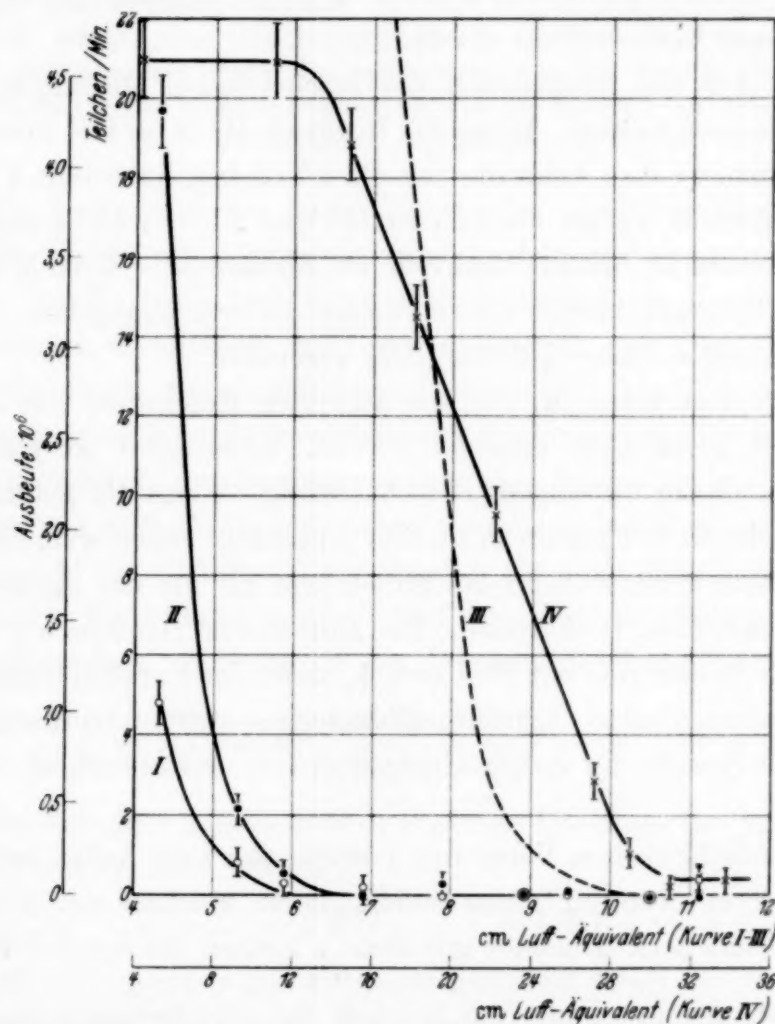


Fig. 2. Absorptionskurven.  $\bigcirc$ — $\bigcirc$  „elastische“ Protonen;  $\bullet$ — $\bullet$  „elastische“ Deuteronen; — — — nach Joliot zu erwartende Umwandlungsprotonen, berechnet;  $\times$ — $\times$  Protonen von  $B(\alpha, p)$ , Abszissenmaßstab 4 mal verkleinert. Auf der Nulllinie sind die mittleren statistischen Fehler für alle Meßpunkte gleich groß und darum nicht überall eingezeichnet.

diese Anregungsfunktion nicht sehr verschieden sein soll von derjenigen für den elastischen Stoß oder für sonstige Prozesse, deren Energietönung nahezu Null ist. Hiernach sollte die Absorptionskurve der Umwandlungsprotonen etwa die als Kurve III eingezeichnete Form haben.

Kurve IV wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen gewonnen wie I und II, nur daß statt des Paraffins eine dicke Borschicht

bestrahlt wurde. Die maximale Reichweite der Hauptgruppe (Energietönung 0,4 e-MV) hat die berechnete Größe (s. oben). Aus dem horizontalen Teil dieser Gruppe wurde ihre Ausbeute zu  $4,6 \cdot 10^{-6}$  Protonen pro  $\alpha$ -Teilchen bestimmt. Das paßt zu anderweitig beobachteten Werten, die zwischen 4 und  $6 \cdot 10^{-6}$  liegen<sup>1)</sup>. Das Zählverfahren für die Protonen arbeitete also quantitativ. Auch die bekannte längere Gruppe mit der Energietönung 3,1 e-MV und einer Ausbeute von 1 bis  $2 \cdot 10^{-7}$  ist angedeutet, wenn sie auch nicht bis zum Ende verfolgt wurde.

4. *Schluß.* Aus den Ergebnissen der beschriebenen Messungen kann folgendes geschlossen werden. Wenn die Reaktion  $\text{H}^2(\alpha, p)\text{He}^5$  überhaupt existiert, ist entweder ihre Ausbeute mit Po- $\alpha$ -Teilchen höchstens  $3 \cdot 10^{-7}$ , also mindestens 30mal kleiner als von Joliot und Zlotowski angegeben; oder die Energietönung dieser Reaktion ist höchstens — 0,8 e-MV, also mindestens um 0,7 e-MV kleiner als von diesen Autoren angegeben. Beides ist mit den Messungen dieser Autoren nicht vereinbar.

Eine sichere Erklärung für die abweichenden Ergebnisse von Joliot und Zlotowski kann nicht gegeben werden. Interessant ist jedoch in diesem Zusammenhang die folgende Beobachtung. Wenn die Schicht von leichtem oder schwerem Paraffin in unserer Apparatur frisch war, erhielten wir stets Teilchen, deren Reichweite größer war als die der elastisch gestoßenen Protonen bzw. Deuteronen. Die Zahl dieser Teilchen war gering (Ausbeute  $< 10^{-6}$ ) und ging auf Null zurück, wenn das Paraffin einige Tage im Vakuum gestanden hatte. Vermutlich handelte es sich um Umwandlungsprotonen aus Stickstoff, der im Paraffin gelöst war und allmählich herausdiffundierte.

Nach den beschriebenen Versuchen besteht also kein Anlaß mehr, die Ergebnisse anderer Autoren anzuzweifeln, nach welchen ein  $\alpha$ -stabiler  $\text{He}^5$ -Kern nicht existiert. Dasselbe gilt dann a fortiori für den  $\text{Li}^5$ -Kern<sup>2)</sup>.

Herrn Prof. Bothe danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für Anleitung und Hilfe bei ihrer Ausführung. Es wurden Apparate der Helmholtz-Gesellschaft mitbenutzt.

*Heidelberg*, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, November 1939.

<sup>1)</sup> W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930; E. A. W. Schmidt u. G. Stetter, Wiener Ber. (IIa) **139**, 139, 1930; F. Heidenreich, ZS. f. Phys. **86**, 675, 1933.  
— <sup>2)</sup> H. A. Bethe, a. a. O.

## Die Gaußsche Dioptrik der elektrisch-magnetischen Zylinderlinse.

Von J. Gratsiatos in Thessaloniki.

(Eingegangen am 17. November 1939.)

Es wird eine zweidimensionale, zu einer Ebene symmetrische Feldverteilung zugrunde gelegt. Die Gleichungen der in der Nähe der Symmetrieebene des Feldes verlaufenden, gegen die Symmetrieachse der Feldlinien wenig geneigten Elektronenstrahlen werden aufgestellt und die Gesetze der durch diese Strahlen vermittelten Abbildung abgeleitet.

Wir betrachten ein zweidimensionales elektrisch-magnetisches Feld, d. h. die Überlagerung eines elektrostatischen und eines magnetostatischen Feldes, welche beide von einer der rechtwinkligen Koordinaten  $x, y, z$ , etwa von  $x$ , unabhängig sind und außerdem eine durch die  $x$ -Richtung hindurchgehende Symmetrieebene besitzen<sup>1)</sup>. Durch eine solche Feldverteilung wird eine Zylinderlinse der Elektronenoptik verwirklicht.

Wir nehmen die Symmetrieebene des Feldes als  $xz$ -Ebene und eine beliebige zur  $x$ -Richtung senkrechte Gerade in derselben als  $z$ -Achse. Dann sind sowohl das elektrische Potential  $\varphi$  als auch das magnetische Vektorpotential  $\mathfrak{A}$  Funktionen von  $y, z$  und, wenn wir das Feld als raumladungsfrei voraussetzen, genügen sie der Potentialgleichung<sup>2)</sup>.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{A}_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{A}_i}{\partial z^2} = 0, \quad (i = x, y, z). \quad (1)$$

Das Potential  $\varphi$  muß eine in  $y$  gerade Funktion von  $y, z$  sein. In Verbindung mit (1) folgt daraus<sup>3)</sup>

$$\varphi(y, z) = \frac{1}{2} \Phi(iy + z) + \frac{1}{2} \Phi(-iy + z),$$

wobei  $\Phi(z) = \varphi(0, z)$  das Potential gemessen längs der  $z$ -Achse bedeutet. Entwickeln wir  $\Phi(iy + z)$ ,  $\Phi(-iy + z)$  nach Potenzen von  $y$ , so bekommen wir

$$\varphi(y, z) = \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \frac{y^{2r}}{(2r)!} \Phi^{(2r)}(z). \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Der für die Massenspektropie wichtige Fall, wo die Brechungszahl des dem Felde äquivalenten Mediums eine Symmetrieebene besitzt (orthogonales System), wird von M. Cotte in seiner These (Paris 1938) untersucht mit Hilfe von krummlinigen Koordinaten. Dort wird auch frühere Literatur über diesen Fall angegeben. — <sup>2)</sup> Das Vektorpotential genügt dieser Gleichung an den von elektrischen Strömen freien Stellen des Feldes. — <sup>3)</sup> Vgl. Brüche-Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, S. 64. Berlin 1934.

Für die magnetische Feldstärke  $\mathfrak{H}$  gilt an allen von elektrischen Strömen freien Stellen des Raumes

$$\text{rot } \mathfrak{H} = 0$$

oder

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} = \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z}, \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} = \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen (3) folgt  $\mathfrak{H}_x = \text{const}$  und wenn wir annehmen, daß das Feld längs der  $z$ -Achse einen endlichen Wirkungsbereich besitzt,  $\mathfrak{H}_x = 0$ . Da nun für das Vektorpotential  $\mathfrak{A}$  die Gleichung gilt

$$\text{rot } \mathfrak{A} = \mathfrak{H},$$

so ist

$$\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z} = \mathfrak{H}_y, \quad -\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y} = \mathfrak{H}_z.$$

Wir können also  $\mathfrak{A}_y = \mathfrak{A}_z = 0$  setzen, während  $\mathfrak{A}_x(-y, z) = -\mathfrak{A}_x(y, z)$  ist.  $\mathfrak{A}_x$  ist daher eine in  $y$  ungerade Funktion von  $y, z$ , welche der Potentialgleichung (1) genügt. Für eine solche Funktion gilt

$$\mathfrak{A}_x = \frac{1}{2i} (A(iy + z) - A(i - iy + z)), \quad (4)$$

wo  $A$  eine reelle Funktion ihres Argumentes ist.

Aus der Gleichung (4) ergibt sich folgende Entwicklung von  $\mathfrak{A}_x$  nach Potenzen von  $y$ <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_x &= \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \frac{y^{2r+1}}{(2r+1)!} A^{(2r+1)}(z) \\ &= \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^{r+1} \frac{y^{2r+1}}{(2r+1)!} \mathfrak{H}^{(2r)}(z), \end{aligned} \quad (5)$$

wobei  $\mathfrak{H}(z) = \mathfrak{H}_z(0, z)$  die  $z$ -Komponente der magnetischen Feldstärke gemessen längs der  $z$ -Achse bedeutet.

Die Gleichungen der Elektronenbahnen im Felde bekommen wir aus dem Fermatschen Prinzip der Elektronenoptik<sup>2)</sup>

$$\delta \int F dz = 0, \quad (6)$$

$$F = \sqrt{\frac{2e}{m} \varphi (1 + x'^2 + y'^2)} - \frac{e}{m} \mathfrak{A}_x x'.$$

<sup>1)</sup> Zu (2), (5) vgl. auch J. Picht, Einführung in die Theorie der Elektronenoptik, S. 46, 53. Leipzig 1939. — <sup>2)</sup> Punkte bedeuten Ableitungen nach  $z$ . Das Potential  $\varphi$  ist hierbei so normiert, daß es dort verschwindet, wo die Elektronengeschwindigkeit Null ist. Zum Fermatschen Prinzip der Elektronenoptik siehe z. B. W. Glaser, Ann. d. Phys. 18, 563, 1933.



Wir betrachten  $y, x', y'$  als kleine Größen erster Ordnung, setzen  $q$  und  $\mathfrak{A}_x$  aus (2), (5) in (6) ein und entwickeln  $F$  nach Potenzen von  $y, x', y'$ . Beschränken wir uns in dieser Entwicklung auf die Glieder zweiter Ordnung, so ergeben die Eulerschen Gleichungen des obigen Variationsproblems die Differentialgleichungen der in der Nähe der  $xz$ -Ebene verlaufenden, gegen die  $z$ -Richtung wenig geneigten Strahlen (Gaußsche Dioptrik).

Die Entwicklung von  $F$  lautet:

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \frac{1}{2} F_2 + \frac{1}{4} F_4 + \dots \\ &= \sqrt{\frac{2e}{m}} \Phi + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2e}{m}} \Phi \left[ x'^2 + y'^2 - \frac{\Phi''}{2\Phi} y^2 + \sqrt{\frac{2e}{m}} \mathfrak{H} x' y \right] \\ &\quad + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2e}{m}} \Phi \left[ -\frac{1}{2} (x'^2 + y'^2)^2 - \frac{\Phi''}{2\Phi} y^2 (x'^2 + y'^2) \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\Phi^{(4)}}{12\Phi} - \frac{\Phi''^2}{8\Phi^2} \right) y^4 + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2e}{m}} \mathfrak{H}'' x' y^3 \right] + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Daraus ergeben sich als Differentialgleichungen der Gaußschen Strahlen

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dz} \left( \sqrt{\Phi} x' + \sqrt{\frac{e}{2m}} \mathfrak{H} y \right) &= 0, \\ \frac{d}{dz} (\sqrt{\Phi} y') + \frac{\Phi''}{2\sqrt{\Phi}} y - \sqrt{\frac{e}{2m}} \mathfrak{H} x' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Aus der ersten Gleichung (8) folgt

$$x' = - \sqrt{\frac{e}{2m\Phi}} \mathfrak{H} y + \frac{C}{\sqrt{\Phi}} \quad (9)$$

mit

$$C = \sqrt{\Phi_0} x'_0 + \sqrt{\frac{e}{2m}} \mathfrak{H}_0 y_0,$$

wobei  $y_0, x'_0, \Phi_0, \mathfrak{H}_0$  die Werte von  $y, x', \Phi, \mathfrak{H}$  im Anfangspunkte des betrachteten Strahles bedeuten. Setzen wir den Ausdruck für  $x'$  aus (9) in die zweite Gleichung (8) ein, so bekommen wir für  $y$  die inhomogene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$y'' + \frac{\Phi'}{2\Phi} y' + \left( \frac{\Phi''}{2\Phi} + \frac{e}{2m\Phi} \mathfrak{H}^2 \right) y = \sqrt{\frac{e}{2m}} C \frac{\mathfrak{H}}{\Phi}. \quad (10)$$

Indem wir die  $z$ -Achse von links nach rechts gerichtet annehmen, bezeichnen wir den feldfreien Raum links von der Linse als Objektraum, den

feldfreien Raum rechts davon als Bildraum. Die Elektronenbahnen sind dann sowohl im Objekt- als auch im Bildraume gerade Linien. Ein Objektpunkt kann aber auch innerhalb der Linse oder rechts von ihr liegen. Die „von  $P_0(x_0 y_0 z_0)$  ausgehenden Strahlen“ bilden dann im Objektraum ein Strahlenbündel, dessen Strahlen geradlinig verlängert durch  $P_0$  hindurchgehen. Ein solcher Strahl ist vollständig bestimmt, wenn noch seine Richtungskoeffizienten  $x'_0, y'_0$  im Objektraum vorgegeben sind. Für ihn gelten die Gleichungen (9), (10) mit  $C = \sqrt{\Phi_0} x'_0$ , wo  $\Phi_0$  der konstante Wert des elektrischen Potentials im Objektraum ist <sup>1)</sup>.

Es seien nun  $y_\alpha, y_\beta$  die partikulären Lösungen der homogenen Differentialgleichung

$$y'' + \frac{\Phi'}{2\Phi} y' + \left( \frac{\Phi''}{2\Phi} + \frac{e}{2m\Phi} \mathfrak{S}^2 \right) y = 0, \quad (11)$$

die im Objektraum durch

$$y_\alpha = z - z_0, \quad y_\beta = 1$$

dargestellt sind. Für die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (9) gilt nach der Methode der Variation der Konstanten

$$y = y_\alpha \int \frac{f(z) y_\beta}{y'_\alpha y_\beta - y'_\beta y_\alpha} dz + y_\beta \int \frac{f(z) y_\alpha}{y'_\beta y_\alpha - y'_\alpha y_\beta} dz + c_\alpha y_\alpha + c_\beta y_\beta, \quad (12)$$

$$f(z) = \sqrt{\frac{e}{2m}} C \frac{\mathfrak{S}}{\Phi}.$$

$c_\alpha, c_\beta$  sind die Integrationskonstanten; die untere Integrationsgrenze kann beliebig gewählt werden. Wird sie irgendwo im Objektraum gewählt, so gilt für den betrachteten Strahl offenbar

$$c_\alpha = y'_0, \quad c_\beta = y_0,$$

und da außerdem die Funktionen  $y_\alpha, y_\beta$  der bekannten Beziehung genügen:

$$\sqrt{\Phi} (y'_\alpha y_\beta - y'_\beta y_\alpha) = \text{const} = \sqrt{\Phi_0}, \quad (13)$$

so können wir für diesen Strahl schreiben:

$$y = y_0 y_\beta + y'_0 y_\alpha + x'_0 \sqrt{\frac{e}{2m}} \left( y_\alpha \int_{-\infty}^z \frac{\mathfrak{S} y_\beta}{\sqrt{\Phi}} dz - y_\beta \int_{-\infty}^z \frac{\mathfrak{S} y_\alpha}{\sqrt{\Phi}} dz \right). \quad (14)$$

<sup>1)</sup> Der Index 0 bezieht sich auf Größen des Objektraumes. Größen des Bildraumes bezeichnen wir mit dem Index  $b$ .

Wir setzen in die Gleichung (9)  $y$  aus (14) ein und integrieren nach  $z$ . Dann bekommen wir, wenn wir noch berücksichtigen, daß im Objektraum gelten muß:

$$\begin{aligned}
 x &= x'_0 + x'_0(z - z_0) \\
 x &= x_0 - y_0 \sqrt{\frac{e}{2m}} \int_{-\infty}^z \frac{\Im y_\beta}{\sqrt{\Phi}} dz - y'_0 \sqrt{\frac{e}{2m}} \int_{-\infty}^z \frac{\Im y_\alpha}{\sqrt{\Phi}} dz \\
 &\quad + x'_0 \left\{ \sqrt{\Phi_0} \int_{z_0}^z \frac{dz}{\sqrt{\Phi}} + \sqrt{\Phi_0} \int_{-\infty}^{z_0} \left( \frac{1}{\sqrt{\Phi}} - \frac{1}{\sqrt{\Phi_0}} \right) dz \right. \\
 &\quad \left. + \frac{e}{2m} \left( \int_{-\infty}^z \frac{\Im y_\beta}{\sqrt{\Phi}} \int_{-\infty}^z \frac{\Im y_\alpha}{\sqrt{\Phi}} dz - \int_{-\infty}^z \frac{\Im y_\alpha}{\sqrt{\Phi}} dz \int_{-\infty}^z \frac{\Im y_\beta}{\sqrt{\Phi}} dz \right) \right\}. \quad (15)
 \end{aligned}$$

Im Bildraum sind  $y_\alpha, y_\beta, x, y$  lineare Funktionen von  $z$ . Wir formen das Integral  $\int_{z_0}^z \frac{dz}{\sqrt{\Phi}}$  etwas um, indem wir schreiben ( $z$  im Bildraum!):

$$\begin{aligned}
 \int_{z_0}^z \frac{dz}{\sqrt{\Phi}} &= \int_{z_0}^z \left( \frac{1}{\sqrt{\Phi}} - \frac{1}{\sqrt{\Phi_b}} \right) dz + \frac{z - z_0}{\sqrt{\Phi_b}} \\
 &= \int_{z_0}^{\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{\Phi}} - \frac{1}{\sqrt{\Phi_b}} \right) dz + \frac{z - z_0}{\sqrt{\Phi_b}}.
 \end{aligned}$$

Ferner führen wir die Bezeichnungen ein:

$$\begin{aligned}
 y_\beta &= \alpha, \quad y_\alpha = \beta, \quad \sqrt{\frac{e}{2m}} \left( y_\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im y_\beta}{\sqrt{\Phi}} dz - y_\beta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im y_\alpha}{\sqrt{\Phi}} dz \right) = \gamma, \\
 -\sqrt{\frac{e}{2m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im y_\beta}{\sqrt{\Phi}} dz &= \delta, \quad -\sqrt{\frac{e}{2m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im y_\alpha}{\sqrt{\Phi}} dz = \varepsilon, \\
 \sqrt{\Phi_0} \int_{-\infty}^{z_0} \left( \frac{1}{\sqrt{\Phi}} - \frac{1}{\sqrt{\Phi_0}} \right) dz &+ \sqrt{\Phi_0} \int_{z_0}^{+\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{\Phi}} - \frac{1}{\sqrt{\Phi_b}} \right) dz = B, \\
 \frac{e}{2m} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im y_\beta}{\sqrt{\Phi}} dz \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im y_\alpha}{\sqrt{\Phi}} dz - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im y_\alpha}{\sqrt{\Phi}} dz \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im y_\beta}{\sqrt{\Phi}} dz \right) &= C, \\
 \sqrt{\frac{\Phi_0}{\Phi_b}} (z - z_0) &+ B + C = \zeta.
 \end{aligned}$$

Mit diesen Bezeichnungen lassen sich die Gleichungen (14), (15) für die Strahlen im Bildraum und ihre geradlinigen Verlängerungen nach links schreiben:

$$\left. \begin{aligned} y &= \alpha y_0 + \beta y'_0 + \gamma x'_0, \\ x &= x_0 + \delta y_0 + \varepsilon y'_0 + \zeta x'_0. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Wir betrachten zunächst den Fall der rein elektrischen Linse und gehen dann zum allgemeinen Fall der kombinierten Linse über.

A) *Rein elektrische Linse.* In diesem Falle ist

$$\gamma = \delta = \varepsilon = C = 0,$$

$$\zeta = \sqrt{\frac{\Phi_0}{\Phi_b}} (z - z_0) + B;$$

$$\left. \begin{aligned} y &= \alpha y_0 + \beta y'_0, \\ x &= x_0 + \zeta x'_0. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Es sei  $z = z_b^{(1)}$  die Nullstelle von  $\beta$ , d. h. der Punkt, wo die Gerade  $y_c$  des Bildraumes oder ihre Verlängerung nach links die  $z$ -Achse schneidet. Da für  $z = z_b^{(1)}$   $y$  und  $x$  nach (17) von  $y'_0$  unabhängig sind, so schneiden alle vom Objektpunkt  $P_0$  ausgehenden Strahlen im Bildraum die Ebene  $z = z_b^{(1)}$  längs einer zur  $x$ -Achse parallelen Geraden. Ein zur  $x$ -Achse paralleler Strich  $y = y_0$  der Objektebene  $z = z_0$  wird auf einem zur  $x$ -Achse parallelen Strich  $y = y_\beta (z_b^{(1)}) y_0$  der Ebene  $z = z_b^{(1)}$  abgebildet.

Die Funktion  $\zeta(z)$  besitzt auch eine Nullstelle  $z = z_b^{(2)}$ . Alle vom Objektpunkte  $P_0$  ausgehenden Strahlen schneiden die Ebene  $z = z_b^{(2)}$  längs der zur  $y$ -Achse parallelen Geraden  $x = x_0$ ,  $z = z_b^{(2)}$  und ein zur  $y$ -Achse paralleler Strich in der Ebene  $z = z_0$  wird auf einen zur  $y$ -Achse parallelen Strich der Ebene  $z = z_b^{(2)}$  abgebildet, der derselben  $x$ -Koordinate entspricht wie der Objektstrich.

Ist  $z = z_f$  die Nullstelle von  $y_\beta$ , so sind in der Ebene  $z = z_f$   $y$  und  $x$  von  $y'_0$  unabhängig. Im Bildraum treffen also alle Strahlen, die in die Linse in einer bestimmten Richtung eintreten, die Ebene  $z = z_f$  längs einer zur  $x$ -Achse parallelen Geraden. Die Ebene  $z = z_f$  ist die bildseitige Brennebene der Linse. Für diese Strahlen ist die zweite Bildebene  $z = z_b^{(2)}$  ins  $-\infty$  der  $z$ -Achse gerückt, da für  $z_0 \rightarrow -\infty$

$$\lim \left( z_0 - \sqrt{\frac{\Phi_b}{\Phi_0}} B(z_0) \right) = -\infty$$

ist. Liegt also die Objektebene links von der Linse in genügend großer Entfernung von ihr, so ist der zweite Bildstrich virtuell.



Wir können jetzt die bildseitige Brennweite und Hauptebene der Linse in der üblichen Weise definieren, nämlich durch

$$f = -\frac{1}{(y'_\beta)_b}, \quad z_H = z_f - f.$$

Entsprechendes gilt für die objektseitige Brennweite und Hauptebene und es gilt auch die bekannte Beziehung

$$\frac{\sqrt{\Phi_b}}{a_b} - \frac{\sqrt{\Phi_0}}{a_0} = \frac{\sqrt{\Phi_b}}{f}, \quad (18)$$

wo  $a_0$  der Abstand der Objektebene von der objektseitigen Hauptebene,  $a_b$  der Abstand der Bildebene  $z = z_b^{(1)}$  von der bildseitigen Hauptebene ist.

B) *Kombinierte elektrisch-magnetische Linse.* Die Koeffizienten  $\alpha$  bis  $\zeta$  sind jetzt im allgemeinen alle von Null verschieden. Soll es eine Ebene  $z = \text{const}$  geben, die im Bildraum von allen vom Objektpunkte  $P_0$  ausgehenden Strahlen längs einer Geraden getroffen wird, so muß in dieser Ebene gelten

$$\beta\zeta - \gamma\varepsilon = 0. \quad (19)$$

Gleichung (19) ist nämlich die Bedingung dafür, daß  $x'_0, y'_0$  aus den Gleichungen (16) gleichzeitig eliminiert werden können.

Ist die Bedingung (19) für  $z = z_b$  erfüllt, so ergibt die Elimination von  $x'_0, y'_0$  aus (16)

$$\beta y - \varepsilon x = (\varepsilon\alpha - \beta\delta) y_0 - \beta x_0. \quad (20)$$

Aus (20) folgt, daß alle vom Objektpunkt  $P_0$  ausgehenden Strahlen im Bildraum die Ebene  $z = z_b$  längs der durch (20) dargestellten Geraden treffen und daß die Geradenschar

$$(\varepsilon\alpha - \beta\delta) y - \beta x = c, \quad z = z_0$$

der Ebene  $z = z_0$  auf die Geradenschar

$$\beta y - \varepsilon x = c, \quad z = z_b$$

der Ebene  $z = z_b$  abgebildet wird ( $c = \text{willkürliche Konstante}$ ).

Sind

$$y_\alpha = \lambda(z - z_\alpha), \quad y_\beta = \mu(z - z_\beta)$$

die Ausdrücke für  $y_\alpha, y_\beta$  im Bildraum, so lautet die Gleichung (19) ausgeschrieben

$$\lambda(z - z_\alpha) \left[ \sqrt{\frac{\Phi_0}{\Phi_b}} (z - z_0) + B + C + \delta\varepsilon \right] - \mu(z - z_\beta) \varepsilon^2 = 0. \quad (21)$$

Dabei besteht nach (13) die Beziehung

$$\lambda y_\beta - \mu y_\alpha = \sqrt{\frac{\Phi_0}{\Phi_b}} > 0. \quad (22)$$

Wenn nun  $\lambda > 0$  ( $< 0$ ) ist, so ist die linke Seite von (21) für große  $z$  positiv (negativ). Für  $z = z_\alpha$  ist sie aber, mit Rücksicht auf (22), negativ (positiv). Die in  $z$  quadratische Gleichung (21) hat daher, bei positivem oder negativem  $\lambda$ , zwei reelle Wurzeln, von denen die eine rechts, die andere links der Nullstelle von  $y_\alpha$  liegt. Es gibt also zwei Bildebenen,  $z = z_b^{(1)}$  und  $z = z_b^{(2)}$ , wobei  $z_b^{(1)} > z_\alpha > z_b^{(2)}$  ist. Jeder Objektebene entsprechen im allgemeinen zwei Geradenscharen bestimmter Richtung, so daß die erste auf eine Geradenschar der Ebene  $z = z_b^{(1)}$ , die zweite auf eine Geradenschar der Ebene  $z = z_b^{(2)}$  abgebildet wird.

Lassen wir, bei konstantem elektrischen Felde,  $\mathfrak{H}$  gegen Null gehen, so geht  $z_b^{(1)}$  in die Wurzel von  $y_\alpha$ , welches diesem elektrischen Felde entspricht,  $z_b^{(2)}$  in die Wurzel von  $\frac{z - z_0}{\sqrt{\Phi_b}} + B$  stetig über.

Ein im Objektraum paralleles Strahlenbündel ergibt im Bildraum ein Strahlenbündel, das die Ebene  $z = z_\beta$  längs einer zur  $x$ -Achse parallelen Geraden trifft, im Abstand  $y_\alpha(z_\beta) + \gamma(z_\beta) x'_0$  von der  $xz$ -Ebene. Die Ebene  $z = z_\beta$  entspricht der ersten Bildebene  $z = z_b^{(1)}$ , während die zweite Bildebene, wie im Falle des rein elektrischen Feldes, ins  $-\infty$  der  $z$ -Achse gerückt ist.

Wir können die Ebene  $z = z_\beta$  als die bildseitige Brennebene der Linse,  $z = z_f$ , ansehen und die bildseitige Brennweite und Hauptebene sowie die entsprechenden Größen des Objektraumes definieren<sup>1)</sup>. Es gibt aber hier keine zu (18) analoge Beziehung, da beide Bildebenen gegen die Ebene  $z = z_\alpha$  verschoben sind. Diese Verschiebung hängt mit der durch Gleichung (9) ausgedrückten Ablenkung der Strahlen in der  $x$ -Richtung zusammen prismatische Wirkung des Feldes nach J. Picht<sup>2)</sup>.

Herrn Prof. Scherzer bin ich für wertvolle Anregungen zu Dank verpflichtet.

*Thessaloniki, Universität, Oktober 1939.*

<sup>1)</sup> Der Fall  $\lambda = 0$ , von dem oben abgesehen wurde, tritt auf, wenn die Objektebene mit der objektseitigen Brennebene der Linse zusammenfällt. Näherungsformeln für die Brennweite der elektrischen und der kombinierten Linse gibt J. Picht, l. c., S. 139, 145. — <sup>2)</sup> Vgl. J. Picht, l. c., S. 52.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium I der Siemenswerke.)

## Bemerkungen zur Berechnung des Molekülradius aus Molvolumen und Schallgeschwindigkeit.

Von **Werner Schaaffs** in Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen am 18. November 1939.)

Adiabatische und isotherme Schallgeschwindigkeit. — Molekülradius und adiabatische Korrektur. — Der Differentialquotient des  $v$  an der Waalsschen  $b$  nach der Dichte. — Verbesserte Formel für den Molekülradius.

Schallgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der in einem Stoffe ein Impuls von Molekül zu Molekül weitergegeben wird. Aus dieser Definition geht hervor, daß für die Größe der Schallgeschwindigkeit gewisse Eigenschaften der Moleküle mitbestimmend sein müssen; insbesondere ist ein Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und Molekülvolumen zu erwarten. Ich habe kürzlich gezeigt, wie die Molekülradien vorzugsweise organischer Verbindungen sich aus Molekulargewicht, Schallgeschwindigkeit und Dichte ermitteln lassen, und habe sie mit den aus der Molekularrefraktion und aus den kritischen Daten berechneten verglichen <sup>1)</sup>. Die Übertragung von Schall ist ein adiabatischer Vorgang. Die mitgeteilte Rechnung zur Bestimmung des Molekülradius aus Schallgeschwindigkeit und Dichte behandelte dagegen formell den Schall als isothermen Vorgang. Daß dies in der Tat zulässig ist soll näher begründet werden. Wir setzen wieder voraus, daß bei genügender Berücksichtigung der Temperatur- und Volumenabhängigkeit ihrer „Konstanten“  $a$  und  $b$  die van der Waalssche Zustandsgleichung auch für Flüssigkeiten, auf die sich unsere Überlegungen allein beziehen, Gültigkeit besitzt <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **114**, 110–115, 1939. — <sup>2)</sup> Die benutzten Zeichen haben folgende Bedeutung:  $u_s$  = adiabatische,  $u_T$  = isotherme Schallgeschwindigkeit;  $c_p$  = spez. Wärme bei konstantem Druck,  $c_v$  bei konstantem Volumen;  $\alpha$  = Ausdehnungskoeffizient,  $\beta_T$  = isotherme Kompressibilität,  $\kappa$  = Verhältnis der spez. Wärmen,  $\rho$  = Dichte,  $T$  = abs. Temperatur,  $N_L$  = Loschmidtsche Zahl,  $R$  = Gaskonstante,  $r$  = Molekülradius,  $a, b$  Größen der Zustandsgleichung,  $V$  = Molvolumen,  $p$  = Druck.

Nach einer bekannten Formel der Thermodynamik gilt für die Differenz der spezifischen Wärmen einer Flüssigkeit

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2}{\beta_T} \cdot \frac{T}{\varrho} \quad (1)$$

Führen wir das Verhältnis der spezifischen Wärmen  $z = c_p/c_v$  ein, beachten, daß es auch als das Verhältnis von isothermer zu adiabatischer Kompressibilität definiert ist, und damit die Quadrate von adiabatischer zu isothermer Schallgeschwindigkeit sich wie  $z$  verhalten, so folgt:

$$\frac{u_S^2}{u_T^2} = z = 1 + \frac{\alpha^2}{\beta_T} \cdot \frac{T}{\varrho c_v}$$

Für isotherme und adiabatische Schallgeschwindigkeiten gelten die Beziehungen

$$u_T^2 = \frac{1}{\varrho \beta_T} \quad \text{und} \quad u_S^2 = \frac{z}{\varrho \beta_T} \quad (2)$$

Kombinieren wir sie mit der vorstehenden Gleichung, so erhalten wir für die isotherme Schallgeschwindigkeit  $u_T$  die Gleichung

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad u_T^2 &= u_S^2 - \left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right)^2 \frac{T}{\varrho^2 c_v} \quad \text{oder} \\ \text{(b)} \quad u_T^2 &= u_S^2 \left(1 - \frac{\alpha^2 T}{\beta_T \varrho c_p}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Die unter Vernachlässigung von  $\left(\frac{\partial a}{\partial \varrho}\right)_T$  und  $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$  in der schon erwähnten Arbeit abgeleitete Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit und Molekylradius lautete

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16 \pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{R T}{M u_S^2} \left(\sqrt{1 + \frac{M u_S^2}{R T}} - 1\right)\right)}. \quad (4)$$

Zur Auswertung waren in dieser Formel an Stelle isothermer Schallgeschwindigkeiten  $u_T$  adiabatische  $u_S$  benutzt worden. Da  $z$  zumeist nicht bekannt ist, wird man  $u_T^2$  nicht durch  $u_S^2/z$ , sondern nach Formel (3a) oder noch besser (3b) ersetzen und erhält so bei Berücksichtigung der Tatsache, daß der Schall ein adiabatischer Vorgang ist, für den Molekylradius die Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16 \pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{R T}{M u_S^2 \left(1 - \frac{\alpha^2 T}{\beta_T \varrho c_p}\right)} \left(\sqrt{1 + \frac{M u_S^2}{R T} \left(1 - \frac{\alpha^2 T}{\beta_T \varrho c_p}\right)} - 1\right)\right)}. \quad (5)$$



In der Tabelle finden sich für einige ausgewählte Stoffe neben der adiabatischen (stets gemessenen) Schallgeschwindigkeit  $u_s$  die nach Formel (3b) berechneten isothermen Schallgeschwindigkeiten  $u_T$ .  $u_T$  ist im allgemeinen bis zu 20% kleiner als  $u_s$ , doch macht sich der Unterschied im Molekölradius weniger bemerkbar. In der Formel (5) kompensiert sich nämlich die an (4) angebrachte adiabatische Korrektur zum größten Teil selbst. Spalte 5 der Tabelle enthält die nach (4) berechneten, Spalte 6 die nach (5) berechneten Molekölradien. Beachtung, daß der Schall ein adiabatischer Vorgang ist, bedeutet also eine Verkleinerung des nach (4) sich berechnenden Molekölradius. Zur Bestimmung nach (4) ist nur die Kenntnis von Schallgeschwindigkeit  $u_s$  und Dichte  $\varrho$  notwendig, zur Berechnung nach (5) dagegen die Kenntnis von Schallgeschwindigkeit, Dichte, Ausdehnungskoeffizient, isothermer Kompressibilität und spezifischer Wärme  $c_p$ . Der Gewinn an Genauigkeit steht aber in keinem Verhältnis zum Aufwand, zumal er durch eine andere Korrektur, die wir bei der Ableitung der Formel (4) vorgenommen hatten, nämlich die Vernachlässigung des partiellen Differentialquotienten  $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$ , mehr als aufgewogen wird.

Bei Berücksichtigung dieses Differentialquotienten tritt an Stelle von (4)

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{RT}{Mu_T^2} \left(\sqrt{1 + \frac{Mu_T^2}{RT} + \frac{\varrho^2 u_T^2}{RT} \left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T} - 1\right)\right)}. \quad (6)$$

$\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$  ist unter normalen Umständen (Zimmertemperatur, Atmosphärendruck) negativ. Der unter Kenntnis dieses Differentialquotienten nach (6) berechnete Radius ist also größer als der, den (4) angibt. Leider besitzen wir keine Formel, die aus bekannten und der Messung bei Zimmertemperatur leicht zugänglichen Größen  $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$  zu ermitteln gestattet. Wir sind daher auf die Auswertung experimentellen Materials über die Zustandsgleichung bei Flüssigkeiten mit Hilfe der van Laarschen Formel

$$b = \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - b_0}{V}},$$

die wir nach  $\varrho$  differenzieren

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T = -\frac{M}{\varrho^2} \cdot \frac{b_g(b_g - b_0)}{\left(\frac{M}{\varrho} + (b_g - b_0)\right)^2}, \quad (7)$$

angewiesen. Bei der gegebenen Temperatur stellt  $b_g$  den  $b$ -Wert für  $V = \infty$  und  $b_0$  den Wert von  $b$  bei  $T = 0$  und  $p = 0$  dar.  $b_g$  und  $b_0$  werden aus den kritischen Daten und dem Richtungskoeffizienten der Cailletet-Mathias-schen Regel ermittelt <sup>1)</sup>.

Die nach (6) mit Hilfe von (7) berechneten Moleküllradien verzeichnet Spalte 7 der Tabelle. Während die adiabatische Korrektur allein eine Verminderung des Moleküllradius ergibt, gibt dazu die Berücksichtigung von  $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$  eine Vermehrung, und zwar überwiegt die zweite Korrektur bei weitem die erste. Wir sehen also, wie die Moleküllradien nach (4) zwischen den Werten der 6. und 7. Spalte liegen, und daß für den Fehler, den wir bei der Berechnung nach (4) machten, nicht die adiabatischen Eigenschaften des Schalles, sondern die Größe  $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$ , worauf wir seinerzeit schon hingewiesen haben, ausschlaggebend ist. Die Größe  $\left(\frac{\partial a}{\partial \varrho}\right)_T$ , die wir in unseren Rechnungen stets vernachlässigt haben, wirkt übrigens im gleichen Sinne wie die adiabatische Korrektur, doch wird ihr Einfluß höchstens zwei Einheiten der dritten Dezimale betragen können.

Vergleichen wir die Werte der 7. Spalte mit denen der 5., so fällt auf, daß letztere sämtlich etwa 2% größer sind als erstere. Wir können daher vermuten, daß dieser Unterschied ein gesetzmäßiger ist. Wir führen die Untersuchung nur für organische Verbindungen durch: Formel (7) können wir schreiben

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T = - \frac{M}{\varrho^2} \frac{b_0^2 \cdot \frac{1}{\delta} \left(\frac{1}{\delta} - 1\right)}{\left(b_0 \left(\frac{1}{\delta} - 1\right) + \frac{M}{\varrho}\right)^2}.$$

$1/\delta$  ist eine Funktion des Richtungskoeffizienten der Cailletet-Mathias-schen Regel und des Verhältnisses von  $a$  zum kritischen  $a_k$ . Ersterer liegt für organische Substanzen zwischen 0,9 und 1 und zweites hat ungefähr den Wert  $-1,45$ ; damit ist auch  $1/\delta$  für organische Substanzen praktisch als konstant anzusehen.  $b_0$ , der Quotient aus kritischem  $b_k$  und doppeltem Richtungskoeffizienten, überwiegt im Nenner das Molvolumen  $M/\varrho$  um ein Vielfaches, so daß zusammen mit dem Faktor  $1/\delta$  des Zählers der mit  $M/\varrho^2$  verbundene Faktor des Ausdrucks für  $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$  in großer Annäherung als

<sup>1)</sup> Über Einzelheiten siehe van Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Leipzig 1924.

konstant anzusehen ist; und zwar ergibt sich

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T \approx -\frac{M}{\varrho^2} \cdot \frac{2}{3}.$$

Führen wir diesen Ausdruck in (6) ein, so erhalten wir

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{RT}{Mu_T^2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{3} \frac{Mu_T^2}{RT}} - 1\right)\right)}. \quad (8)$$

In dieser Formel können wir  $u_T^2$  ohne Bedenken durch  $u_S^2$  ersetzen, da der Einfluß der adiabatischen Korrektur — ausgedrückt z. B. durch  $\kappa$  — hier gering geworden ist. So ergibt sich beispielsweise für  $M = 80$ ,  $u_S = 1200$  m/sec,  $\varrho = 1$  und ein  $\kappa = 1$  für die große Klammer unter der Wurzel der Wert 0,9345 anstatt 0,9258 für  $\kappa = 1,4$  und damit  $r = 1,945 \cdot 10^{-8}$  cm an Stelle von  $r = 1,940 \cdot 10^{-8}$  cm. Der Unterschied von 30/100, den somit die Berücksichtigung der adiabatischen Korrektur gibt, ist belanglos. Er wird überdies noch geringer sein, da wir ja  $\left(\frac{\partial a}{\partial \varrho}\right)_T$  vernachlässigt haben. Wir erhalten demnach infolge der starken Volumenabhängigkeit des van der Waalsschen  $b$  für (4) die verbesserte Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{RT}{Mu_S^2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{3} \frac{Mu_S^2}{RT}} - 1\right)\right)}. \quad (9)$$

Wie schon in der ersten Arbeit des Verfassers bemerkt wurde, bedeutete die Vernachlässigung von  $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$ , daß sämtliche nach (4) berechneten Molekülradien etwas zu klein sind. Beachtung dieses Differentialquotienten erhöht nach Formel (8) die Radien um 2% und gibt eine weitere Annäherung an die zu großen Molekülradien der Molrefraktion. Mit den Radien ändern sich natürlich auch die zugehörigen  $b$ -Werte. Bei ihren in der zweiten Arbeit<sup>1)</sup> behandelten additiven Eigenschaften verschieben sich infolgedessen die Zahlenwerte der Grundelemente  $b_g$  wie die von  $b$  ein wenig. Da in (8) der große Klammerausdruck sich nicht viel von 1 unterscheidet, stellt die Additivitätsforderung

$$b = \sum_1^i b_g$$

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. 114, 251—256, 1939.

im Grunde genommen die schon lange bekannte Additivität der Molvolumina dar, jedoch verbessert durch aus Schallgeschwindigkeit und Dichte sich zusammensetzende Korrekturglieder.

Zu Vergleichszwecken und für den Fall, daß die Schallgeschwindigkeit nicht bekannt oder nicht gut meßbar, wie z. B. bei undurchsichtigen Flüssigkeiten ist, wohl aber Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität, sei noch folgende überschlagsweise Berechnung des Molekülradius gegeben. Definitionsgemäß ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_q = \frac{\alpha}{\beta_T}.$$

Berechnen wir die linke Seite aus der Zustandsgleichung, vernachlässigen  $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_q$  und  $\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_q$  und lösen nach  $b$  bzw.  $r$  auf, so ist

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \left( \frac{M}{\varrho} - R \frac{\beta_T}{\alpha} \right)}. \quad (10)$$

Die Werte dieser Formel verzeichnet Spalte 8 der Tabelle. Da sich in der Zustandsgleichung  $a$  und  $b$  hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit weitgehend kompensieren, stimmen die nach (10) berechneten Molekülradien mit denen nach (8) bzw. (9) im allgemeinen gut überein. Dennoch ist die Formel mit Vorsicht zu gebrauchen, da unter Umständen Vernachlässigungen von  $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_q$  und  $\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_q$  sich doch so stark bemerkbar machen können, daß wie im Falle des Wassers der Molekülradius imaginär wird.

Eingangs war gesagt worden, daß sich unsere Überlegungen nur auf Flüssigkeiten beziehen, für Gase also keine Gültigkeit besitzen. Die Ursache liegt darin, daß sich die den Molekülradien zugrunde liegenden Werte von  $b$  in Gestalt von Differenzen

$$b = \frac{M}{\varrho} - f(u, \varrho, T)$$

schreiben. Während bei Flüssigkeiten das erste Glied dieser Differenzen das zweite um ein oder zwei Größenordnungen überwiegt, sind bei Gasen beide Glieder nicht nur von gleicher Größenordnung, sondern auch jedes für sich etwa 1000mal größer als bei Flüssigkeiten. Es ist daher unmöglich, das zweite Glied so genau berechnen zu können, daß es mit dem ersten zusammen auch nur einigermaßen den richtigen  $b$ -Wert ergibt.

In der Tabelle sind für zehn verschiedene Substanzen, darunter sieben organische, die nach den verschiedenen Formeln berechneten Molekül-



Tabelle über Molekülradien (bei 20° C).

Stoff	Chem. Formel	$u_S$	$u_T$	$r$ nach (4)	$r$ nach (5)	$r$ nach (8)	$r$ nach (10)	$r$ aus ( $P_D$ )	$r$ aus ( $b_k$ )
Heptan. . . .	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1154	1020	2,332	2,319	2,381	2,381	2,380	2,480
Methyl- alkohol . . .	CH <sub>3</sub> OH	1125	1018	1,476	1,466	1,539	1,469	1,477	1,870
Kohlenstoff- tetrachlorid	CCl <sub>4</sub>	943	775	2,033	2,015	2,065	2,065	2,183	2,325
Benzol . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1331	1090	1,990	1,916	2,010	2,012	2,165	2,288
Chlorbenzol .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1287	1135	2,080	2,074	2,117	2,118	2,301	2,430
Aceton . . . .	CO (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1190	1020	1,835	1,818	1,878	1,867	1,847	2,138
Äthyläther .	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1012	875	2,055	2,039	2,106	2,128	2,084	2,368
Schwefel- kohlenstoff .	CS <sub>2</sub>	1158	915	1,728	1,706	1,776	1,744	2,023	1,969
Wasser . . . .	H <sub>2</sub> O	1477	1472	1,127	1,127		<i>i</i>	1,100	1,470
Quecksilber .	Hg	1451	1350	1,105	1,103	1,117	1,087	—	1,325

radien zusammengestellt worden. Spalte 5 enthält die nach der ursprünglichen Formel aus Schallgeschwindigkeit und Dichte unter Vernachlässigung von  $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$  und der adiabatischen Korrektur berechneten Werte für  $r$ .

Spalte 6 zeigt, wie sich in (4) bei Vernachlässigung von  $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$  die Berücksichtigung der adiabatischen Eigenschaften des Schalles in einer Verminderung von  $r$  bemerkbar machen würde. Spalte 7 berücksichtigt neben der adiabatischen auch die Korrektur  $\left(\frac{\delta b}{\partial \rho}\right)_T$ . Die Werte dieser nach (8) berechneten Spalte sind mit denen unserer verbesserten neuen Formel (9) praktisch identisch <sup>1)</sup>. Es zeigt sich dabei, wieviel ausschlaggebender  $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$  gegenüber  $\sqrt{z}$  für die genauere Berechnung ist. Die 8. Spalte enthält die Werte nach Formel (10), die 9. die aus der Molekularrefraktion  $P_D$  für die D-Linie und die 10. die aus den kritischen Daten berechneten Zahlen. Für das offengebliebene Feld bei H<sub>2</sub>O lag kein Material zur Berechnung vor.

*Zusammenfassung.* In einer früheren Arbeit wurde eine Beziehung zwischen Molekülradius und Schallgeschwindigkeit unter Zugrundelegung der van der Waalsschen Zustandsgleichung abgeleitet. Dabei war vorläufig der Differentialquotient  $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$  als Korrekturgröße vernachlässigt

<sup>1)</sup> Man wird sich meistens darauf beschränken, den Molekülradius auf die 2. Dezimale abgerundet anzugeben.

worden. Die nähere Untersuchung zeigt, wie schon vermutet wurde, daß die Molekülradien dadurch zu klein ausfallen, und zwar um etwa 2% gegenüber ihren wahren Werten. Beachtung dieser Größe ergibt für den Molekülradius die verbesserte Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left( 1 - \frac{RT}{Mu_s^2} \left( \sqrt{1 + \frac{1}{3} \frac{Mu_s^2}{RT}} - 1 \right) \right)}.$$

In dieser Formel ist die isotherme Schallgeschwindigkeit  $u_T$  durch die adiabatische  $u_s$  ersetzt worden, da die an sich notwendige adiabatische Korrektur zahlenmäßig gegen  $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$  nicht ins Gewicht fällt und nur mit höchstens 30/1000 eingeht. Es konnten deswegen die frühere und die vorstehende Formel so abgeleitet werden, als ob der Schall ein isothermer Vorgang wäre.

Die Umkehrung der behandelten Probleme, nämlich die Berechnung von Schallgeschwindigkeiten aus  $b$ -Werten, die weit komplizierter ist, bleibt späteren Arbeiten vorbehalten.

## Das Problem der Resonanzeindringung von $\alpha$ -Teilchen in den Aluminiumkern, behandelt nach der photographischen Methode \*).

Von Otto Merhaut in Wien.

Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1939.)

Es werden mit Hilfe der photographischen Platte die aus Aluminium ausgelösten Protonen in ihrer Abhängigkeit von der wirksamen  $\alpha$ -Energie untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden an Hand einer Übersicht mit denen anderer Autoren verglichen.

Die Untersuchung der Protonen, welche von bestimmten Elementen durch Beschießen mit  $\alpha$ -Teilchen ausgelöst werden, bildet noch immer einen aussichtsreichen Weg zur Erforschung der Kernstruktur.

Eine der am häufigsten untersuchten Reaktionen dieser Art ist die Reaktion  ${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{15}^{31}\text{P}^* \rightarrow {}_{14}^{30}\text{Si} + {}_1^1\text{H} + Q$ .

Rutherford und Chadwick <sup>1)</sup> fanden im Jahre 1921, daß Aluminium bei Beschießen mit  $\alpha$ -Teilchen Protonen emittiert und sie deuteten dies, auf Grund ihrer Satellithypothese, als eine Atomzertrümmerung. Später machte als erster Kirsch <sup>2)</sup> darauf aufmerksam, daß dies als ein Atom-  
aufbau (Einfangung des  $\alpha$ -Teilchens) zu Silicium zu deuten sei. Während Rutherford und Chadwick ihre Versuche mit den energiereichen  $\alpha$ -Teilchen des RaC' durchführten, gelang es 1925 Schmidt <sup>3)</sup>, diese Reaktion schon mit den energieärmeren  $\alpha$ -Teilchen des Poloniums zu finden. Polonium hat gegenüber den früher benutzten  $\alpha$ -Quellen den großen Vorteil, daß es praktisch frei von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung ist und deshalb die Ionisationsmessungen an den Protonen nicht stört.

Die Energieverhältnisse im Feld des Atomkerns lassen sich durch den Gamowschen Potentialberg <sup>4)</sup> (siehe Fig. 23 dieser Arbeit) darstellen, dessen Höhe bei Aluminium nach Pollard <sup>5)</sup> etwa 8,7 MeV beträgt. Nach der klassischen Theorie könnten nur  $\alpha$ -Teilchen mit einer höheren Energie als 8,7 MeV in den Kern eindringen. Nach der wellenmechanischen Betrachtungsweise können aber auch Teilchen mit kleinerer Energie (Po- $\alpha$  5,25 MeV) mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit in den Kern eindringen.

\*) D 302.

<sup>1)</sup> E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921. —

<sup>2)</sup> G. Kirsch, Phys. ZS. **26**, 457, 1925. — <sup>3)</sup> E. A. W. Schmidt, Mitteilungen d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 178, 1925. — <sup>4)</sup> G. Gamow, Bau des Atomkerns und die Radioaktivität, 1932. — <sup>5)</sup> E. W. Pollard, Phys. Rev. **47**, 611, 1935.

die freilich mit der Energie exponentiell abnimmt. Tritt aber zwischen der de Broglie-Wellenlänge des  $\alpha$ -Teilchens und einer Kerneigenschwingung Resonanz auf, so nimmt die Eindringungswahrscheinlichkeit bedeutend höhere Werte an.

Rutherford und Chadwick<sup>1)</sup> fanden 1929 zwei große Protonengruppen beim Aluminium, und im nächsten Jahre machte Pose<sup>2)</sup> als erster Mitteilungen über einen Resonanzeffekt. Er fand drei Protonengruppen A, B und C. Die Gruppe A trat bei allen  $\alpha$ -Energien auf, die Gruppe B nur bei 2,1 bis 2,3 cm  $\alpha$ -Reichweite, die Gruppe C nur zwischen 3,05 und 3,35 cm  $\alpha$ -Reichweite. Die von mehreren anderen Autoren angestellten Versuche konnten die von Pose gemachten Angaben nicht bestätigen. Chadwick und Constable<sup>3)</sup> fanden bei ihren Untersuchungen in dünner Schicht immer das paarweise Auftreten zweier Protonengruppen, deren Reichweite mit der  $\alpha$ -Energie anstieg. Es zeigte sich jedoch, daß die Ausbeute an Protonen nur in vier bestimmten  $\alpha$ -Energieintervallen groß war und dazwischen nur wenige Protonen auftraten. Diese Ergebnisse waren mit denen von Pose nicht in Einklang zu bringen. Diebner und Pose<sup>4)</sup> bestätigten 1932 durch Versuche in veränderter Anordnung die früher von Pose gefundenen Resultate<sup>5)</sup>. Steudel<sup>6)</sup> fand bei seinen Versuchen auch drei Protonengruppen mit Reichweiten wie Pose, aber keine Resonanz. Seither sind noch viele Arbeiten über Aluminium gemacht worden, ohne jedoch eine endgültige Klärung herbeigeführt zu haben.

Außer den allerersten Versuchen, welche noch mit der Szintillationsmethode gemacht wurden, die für genaue Messungen heute nicht mehr in Frage kommt<sup>7)</sup>, wurden fast alle Arbeiten mittels elektrischer Meßmethoden durchgeführt.

Die zwei photographischen Arbeiten von Blau und Wambacher<sup>8)</sup> und Steppan<sup>9)</sup> krankten noch an den für diese Zwecke wenig geeigneten photographischen Emulsionen sowie der zu geringen Schichtdicke.

Nachdem nun die Firma Ilford in entgegenkommender Weise, auf Anregung der hiesigen photographischen Abteilung, eine Plattensorte von geeigneter Emulsion und genügender Schichtdicke (bis 100  $\mu$ ) entwickelt hat, schien es berechtigt, das Problem der Resonanzeindringung von  $\alpha$ -Teil-

<sup>1)</sup> E. Rutherford u. J. Chadwick, Proc. Camb. Soc. **25**, 186, 1929. —

<sup>2)</sup> H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930. — <sup>3)</sup> J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932. — <sup>4)</sup> K. Diebner u. H. Pose, ZS. f. Phys. **75**, 754, 1932. — <sup>5)</sup> H. Pose, ebenda **67**, 194, 1931. — <sup>6)</sup> E. Steudel, ebenda **77**, 139, 1932. — <sup>7)</sup> A. Wagner, Mitteilungen d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 376, 1936. — <sup>8)</sup> M. Blau u. H. Wambacher, Wien. Ber. (IIa) **134**, 7, 1934. — <sup>9)</sup> E. Steppan, Mitteilungen d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 370, 1935.



chen in den Aluminiumkern nochmals zu untersuchen. Die nachfolgende Arbeit soll nun zeigen, welche Ergebnisse die Behandlung dieses vieluntersuchten Problems auf photographischem Wege liefert und inwieweit diese mit den Arbeiten anderer Autoren übereinstimmen.

*Die photographische Methode und ihre Arbeitsweise.* Bei Anwendung der photographischen Methode läßt man die zu untersuchenden Partikeln ( $\alpha$ -Teilchen, Protonen, schnellbewegte Restkerne) im Vakuum streifend auf

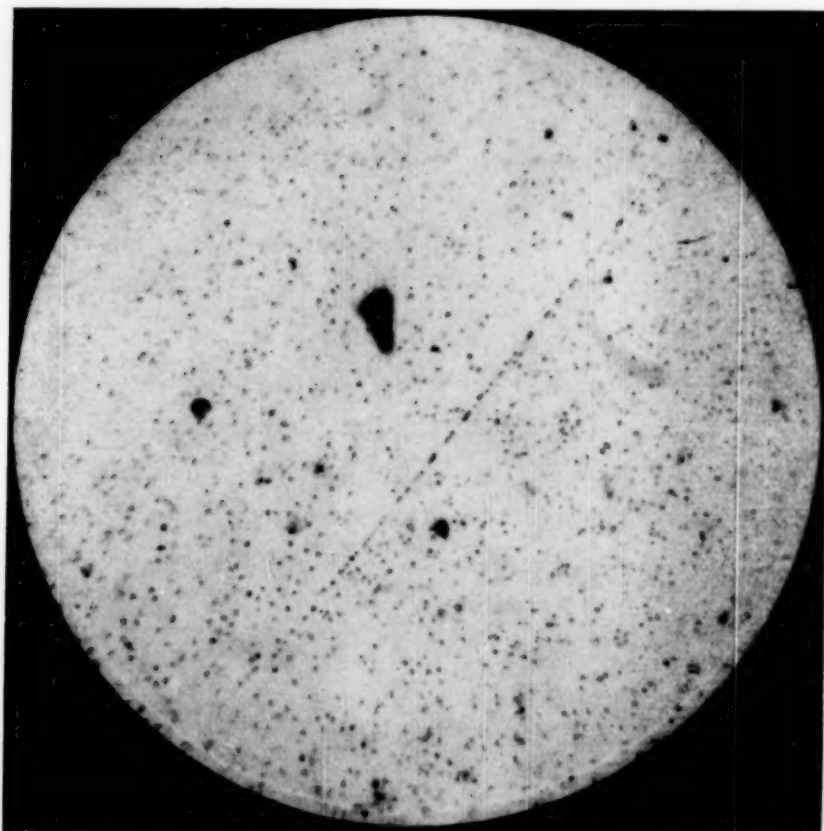


Fig. 1. Mikrophotographische Aufnahme einer Protonenbahnspur.

eine unbelichtete photographische Platte einfallen. In der Emulsion werden durch die ionisierende Wirkung der schnellen Partikel die auf ihrem Wege liegenden Bromsilberkörner angegriffen und so längs ihrer Bahn eine Reihe entwickelbarer Körner erzeugt, welche nach Abschluß des Versuchs und des Entwicklungsvorgangs im Mikroskop als Punktfolge erscheint (Fig. 1). Da die Teilchenbahnen von der photographischen Schicht in richtiger Lage und Reichweite wiedergegeben werden und jede Punktfolge einzeln auf Lage und Reichweite geprüft wird, lassen sich Fehler, etwa durch Absorptionsbestimmungen oder Verseuchungsteilchen, fast gänzlich ausschalten. Durch mehrere Eichversuche mit ThC- und ThC'- $\alpha$ -Teilchen wurde der

Absorptionskoeffizient der Emulsionsschicht genau ermittelt. Es entspricht eine Punktfolge von  $76 \mu$  einer Luftreichweite von 10 cm. Alle folgenden Reichweitenangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf  $0^\circ \text{C}$  und 760 mm Hg.

Bei der Aluminiumzertrümmerung ist die absolute Protonenausbeute ziemlich gering ( $6 \cdot 10^{-7} \text{ H}/\alpha$ ); damit aber durch die Winkelverhältnisse keine Verwaschung der Gruppen zustande kommt, müssen die Blenden sehr eng gewählt werden und das verringert die Ausbeute auch noch um fünf bis sechs Zehnerpotenzen. Obwohl die Präparatstärken 10 bis 28 Milli-curie betrugen, mußten Expositionszeiten über 300 Stunden genommen werden. Für solche Dauerregistrierungen ist die photographische Platte vorzüglich geeignet, da sie, ohne Bedienung oder komplizierte Hilfsanordnungen, ganz selbständig jedes auftretende Teilchen registriert.

Trotz der langen Expositionsdauer mußten, um genügend belegte Statistiken zu erhalten, große Flächen (im ganzen  $150 \text{ cm}^2$ ) ausgezählt werden. Gearbeitet wurde mit einem Reichert-Mikroskop und Objektiv Nr. 9, gesucht bei großem Gesichtsfeld ( $0,3 \text{ mm}$  Durchmesser) und schwacher Vergrößerung mit einem Zeiss-Kompensationsokular Nr. 1, gemessen bei kleinem Gesichtsfeld und starker Vergrößerung mit einem Zeiss-Mikrometerokular Nr. 4. Das benutzte Raster war zehnteilig. Eine Raster-einheit entsprach  $8 \mu$ , das ergibt in Luftäquivalent umgerechnet  $1,185 \text{ cm}$ .

Die photographische Methode ist sehr mühsam, hat aber den großen Vorteil der Anschaulichkeit. Dadurch können alle anderen auftretenden Effekte, welche bei anderen Methoden öfters einfach mitregistriert werden, ausgeschaltet werden.

Es wurden auf allen untersuchten Platten eine Anzahl sehr langer Bahnspuren gefunden, die zweifellos von kosmischer Ultrastrahlung ausgelöst wurden. Beim Auszählen des dritten und vierten Versuchs wurden sogar sechs Zertrümmerungssterne (Fig. 2) gefunden, was für die geringe Seehöhe von Wien, wo die Platten lagerten, eine recht beträchtliche Anzahl darstellt. Die genauen Angaben über diese Zertrümmerungssterne gibt Wambacher in einer Arbeit<sup>1)</sup> aus dem Jahre 1938.

Der einzige Mangel ist die verhältnismäßig große Zahl von Schleierkörnern. Diese können, wenn sie zufällig in Richtung und Tiefgang mit einer Punktreihe übereinstimmen, eine Verlängerung der Reichweite vortäuschen. Der mittlere Kornabstand für Bahnspuren von Protonen der in dieser Arbeit vorkommenden Energien beträgt  $1,5$  bis  $2,4 \mu$ . Wenn wir also als Reichweite den Abstand zwischen erstem und letztem Punkt einer

<sup>1)</sup> H. Wambacher, Phys. ZS. **39**, 883, 1938.

Punktreihe definieren, bekommen wir im allgemeinen einen etwas zu kleinen Wert. Im extremen Falle wird der dadurch verursachte Fehler aber nicht größer als 0,6 cm Luftäquivalent sein.

*Die verwendete Versuchsanordnung.* Es war die Aufgabe gestellt, die Anregungsfunktion für die Emission von Protonen aus Aluminium mittels der photographischen Methode festzustellen.

Als  $\alpha$ -Quellen wurden Poloniumpräparate verwendet, welche nach der Destillationsmethode hergestellt wurden. Die aktive Fläche waren Kreis-

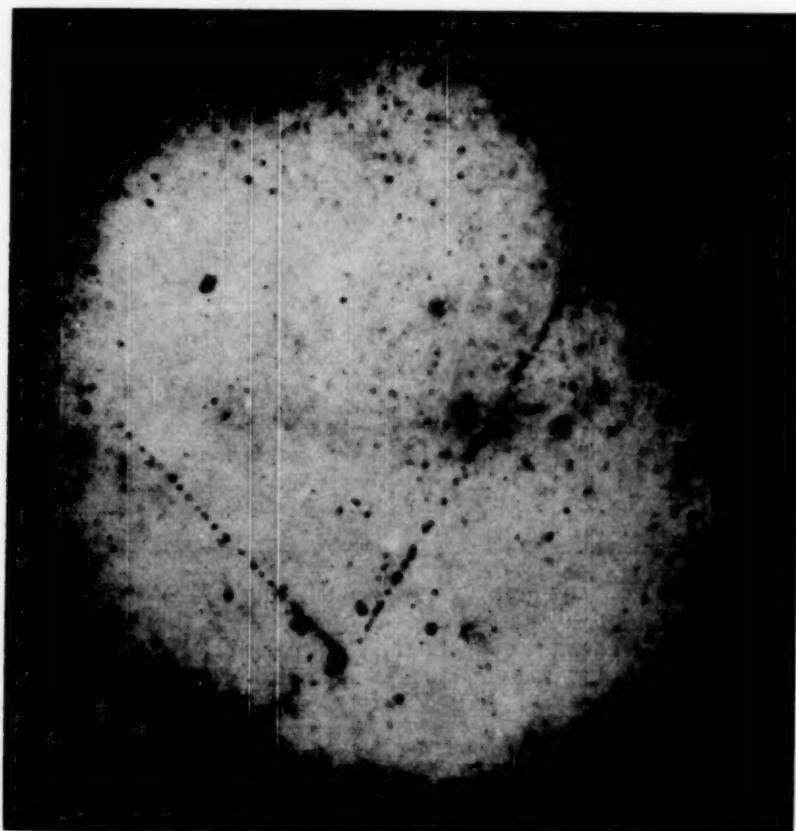


Fig. 2. Zertrümmerungsstern durch kosmische Ultrastrahlung.

scheibchen von 3 mm Durchmesser. Die Reinheit der Präparate und die Größe der Deckschicht wurden mit einer Photozellenanordnung nach der Lumineszenzmethode von Karlik und Rona<sup>1)</sup> geprüft.

Zur Durchführung der Versuche wurde eine Apparatur benutzt, die es gestattete, unter sehr scharfen Winkelbedingungen die rechtwinklig zu den eintreffenden  $\alpha$ -Teilchen emittierten Protonen zu registrieren. Es ist im wesentlichen die gleiche Apparatur, welche schon Steppan für ihre Versuche benutzte und die von ihr genau beschrieben wurde (l. c.). Hier

<sup>1)</sup> B. Karlik u. E. Rona, Wien. Ber. (IIa) **143**, 217, 1934.

sei noch ein Radialschnitt (Fig. 3) gezeigt, der über die genauen Maße und die Winkelverhältnisse Auskunft gibt.

Der größte mögliche Einfallswinkel der Protonen auf die photographische Platte beträgt im ausgezählten Bereich  $7^\circ$ . Es konnte daher keine Punktfolge unter  $530 \mu$ , entsprechend 70 cm Luftäquivalent, verkürzt werden, so daß die Reichweitenkurven, im Gegensatz zu den beiden früheren photographischen Arbeiten, nicht verzerrt sein können. Für die Reichweite der Protonen und auch für die Ausbeute ist der Winkel zwischen dem reagierenden

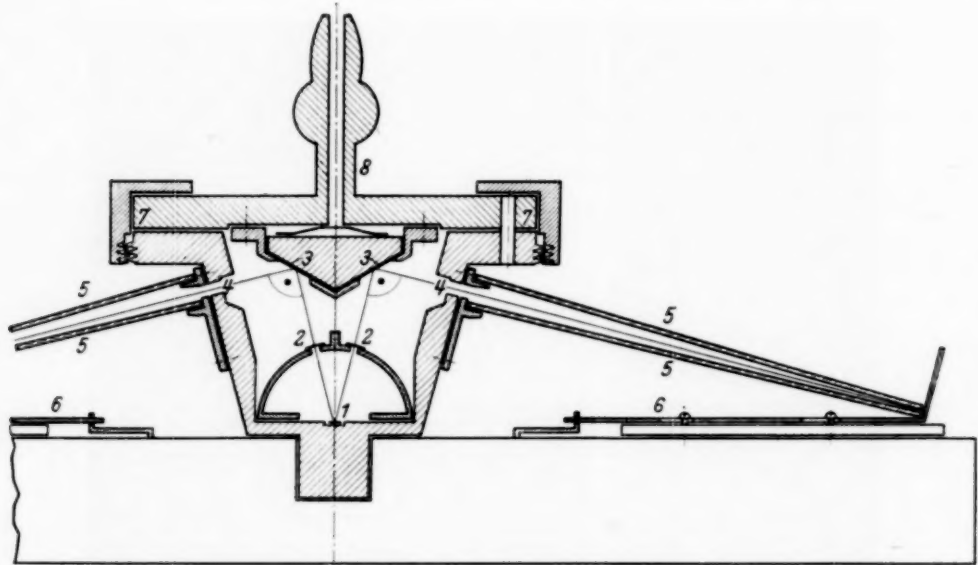


Fig. 3. Versuchsapparatur.

1. Poloniumpräparat. 2. Primärstrahlblenden. 3. Aluminiumfolie.  
4. Sekundärblenden. 5. Phot. Platten. 6. Plattenhalter. 7. Vakuum-  
dichter Schliff. 8. Rohransatz zum Manometer und zur Pumpe.

$\alpha$ -Teilchen und dem ausgelösten Proton von größter Wichtigkeit. Der maximal mögliche Winkelbereich beträgt nicht einmal  $10^\circ$ , doch wird im praktischen Falle nur mit Winkeln von  $90 \pm 3^\circ$  zu rechnen sein, so daß es berechtigt ist, die Berechnungen nur für  $90^\circ$  durchzuführen. Eine viel größere Verwaschung bringt die ungleiche Dicke des Aluminiumschaums mit sich. Sein mittleres Luftäquivalent beträgt 1,3 mm: da er aber nicht überall gleich dick ist und bei der Eichung nur ein Mittelwert gemessen werden kann, ist es schwer, das maximale Luftäquivalent und damit die tatsächlich wirksamen  $\alpha$ -Intervalle genau anzugeben. Mit Berücksichtigung der schiefen Durchsetzung wurde das praktisch wirksame  $\alpha$ -Reichweitenintervall mit 2,0 mm angenommen.

Drei der Primärstrahlblenden (Nr. 2, 3 und 4) waren bei allen Versuchen mit Glimmerfolien von 5, 10 und 15 mm Luftäquivalent überdeckt, während die vierte (Nr. 1) frei blieb. Die Sekundärstrahlblenden waren



alle mit gleichen Glimmerfolien (zuerst 4,6 cm, dann 5,5 cm Luftäquivalent) verschlossen.

Das Luftäquivalent der Folien wurde zuerst roh durch Wägung nach der Kurve von Marsden und Richardson<sup>1)</sup> bestimmt. Die ausgewählten Stücke wurden dann nochmals mit dem Röhrenelektrometer von Ortner und Stetter<sup>2)</sup> nachgeeicht und die erhaltenen Werte auf 0° C und Normaldruck umgerechnet.

*Die Ausführung der Versuche, ihre Ergebnisse und Deutung.* Die absolute Protonenausbeute läßt sich bei der gewählten Versuchsanordnung nur größenordnungsmäßig bestimmen. Um nun genauere Anhaltspunkte darüber sowie eine ungefähre Reichweitenverteilung der Protonen zu bekommen, wurde ein orientierender Vorversuch mit einer  $\alpha$ -satten Aluminiumfolie gemacht. Die Präparatstärke betrug 13,6 Millicurie, die Expositionszeit 222 Stunden.

Die Kurve der Fig. 4 zeigt die Statistik des Plattenpaares von Blende 1 mit etwa 800 gezählten Teilchen. Der Innenraum des Zertrümmerungsgefäßes war bei diesem Versuch vollständig evakuiert, so daß die  $\alpha$ -Teilchen bei Blende 1 mit voller Reichweite (3,6 cm) auf das Aluminium auffielen und ihre ganze kinetische Energie durch die Bremsung im Aluminium verloren. Das wirksame  $\alpha$ -Energieintervall reichte also von 5,25 MeV bis Null. Zur Bestimmung der  $\alpha$ -Geschwindigkeiten und ihrer Energien wurde eine Arbeit von Meyer<sup>3)</sup> herangezogen. Wenn wir die erhaltene Reichweitenkurve betrachten, so fallen einem sofort zwei breite, große Protonengruppen auf, deren Enden bei etwa 27 und 53 cm Reichweite liegen.

Die Reichweiten wurden auf Zehntel-Raster ausgemessen und hier in Klassen von je ein Raster Breite zusammengefaßt. Z. B. kamen alle Punktreihen mit einer Länge von 10,0 bis 10,9 Raster in eine Klasse. Da nun ein Raster einer Luftreichweite von 1,185 cm entspricht, sind die Protonenreichweiten in Stufen von 1,185 cm Breite aufgetragen. Gemessen wurden auf den Platten die Restreichweiten; es mußte also noch überall das Luftäquivalent des Verschlußglimmers dazugezählt werden, um die wirklichen Reichweiten zu erhalten. Auf der Abszisse der Kurven wird die wahre Protonenreichweite abgelesen.

In der benutzten Plattensorte kommt durch die in der Emulsion vorhandenen Thoriumspuren eine große Anzahl von  $\alpha$ -Teilchen vor. Da die Reichweite der ThC'- $\alpha$ -Teilchen 8,17 cm und das Luftäquivalent der Verschlußglimmer etwa 5 cm beträgt, ist bei 14 cm Reichweite der exakten Protonenbeobachtung eine praktische Grenze gezogen. Von hier abwärts macht sich die Verseuchung störend bemerkbar. Es wurde aber trotzdem noch etwas weiter hinunter gemessen, um den Kurvenverlauf besser überblicken zu können.

<sup>1)</sup> E. Marsden u. H. Richardson, Phil. Mag. **25**, 184, 1913. —

<sup>2)</sup> G. Ortner u. G. Stetter, Mitteilungen d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 326—329, 1933. — <sup>3)</sup> St. Meyer, ebenda Nr. 362, 1935.

Die Statistik der von Blende Nr. 2 erhaltenen Platten (Fig. 5) zeigt wieder die zwei großen Protonengruppen. Hier waren nur noch  $\alpha$ -Teilchen von 3,1 cm abwärts wirksam. Die Teilchenzahl ist erheblich gesunken und die Reichweitenenden verschieben sich gegen kleinere Werte (22 und 46 cm).

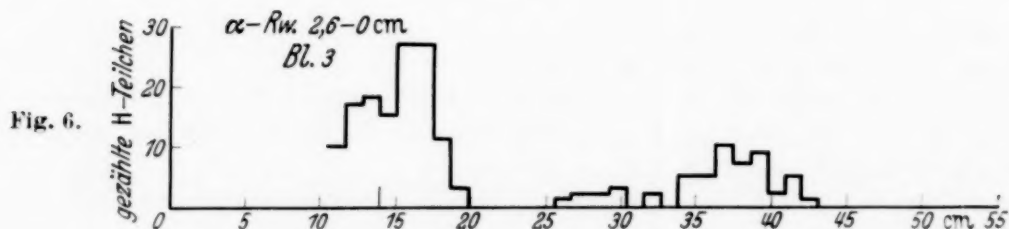
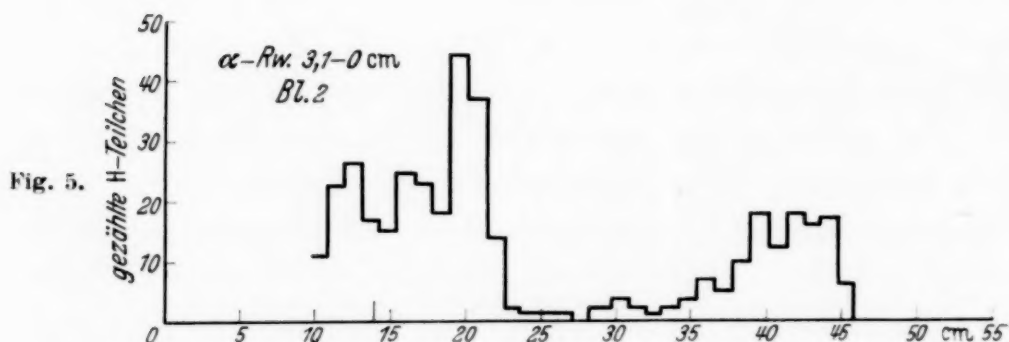
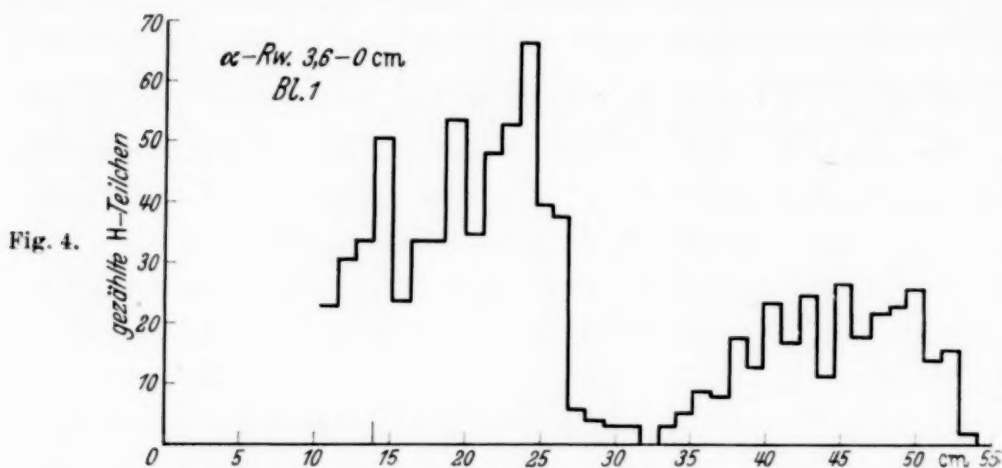


Fig. 4 bis 6. Reichweitenverteilung der Protonen.

Bei Blende 3, wo nur noch die  $\alpha$ -Teilchen von 2,6 cm abwärts wirksam waren (Fig. 6), ist die Protonenzahl schon sehr gering. Die beiden Gruppen sind wieder deutlich vorhanden und ihre Reichweiten liegen nun bei 19 und 42 cm.

Bei Blende 4, also bei einer maximalen  $\alpha$ -Reichweite von 2,1 cm, wurden keine H-Teilchen mehr gefunden.

Nachdem der Vorversuch die nötigen Anhaltspunkte geliefert hatte, konnte mit der eigentlichen Versuchsserie begonnen werden. Um das

Auftreten von  $\alpha$ -Resonanzstellen zu finden, mußte mit einer dünnen Al-Schicht gearbeitet und die maximale  $\alpha$ -Reichweite mindestens in Stufen von 1 mm variiert werden. Das zu untersuchende  $\alpha$ -Reichweitenintervall betrug nach den früheren Messungen weniger als 2 cm. Da bei jeder Exposition vier um 5 mm verschiedene maximale  $\alpha$ -Reichweiten wirksam waren, so mußten im ganzen fünf Versuche mit verändertem Innendruck (bei 0° C: 0, 26, 52, 78 und 105 mm Hg) durchgeführt werden.

Beim ersten Versuch stand nur ein relativ schwaches Poloniumpräparat zur Verfügung (13 Millicurie). Um noch eine genügende Ausbeute bei

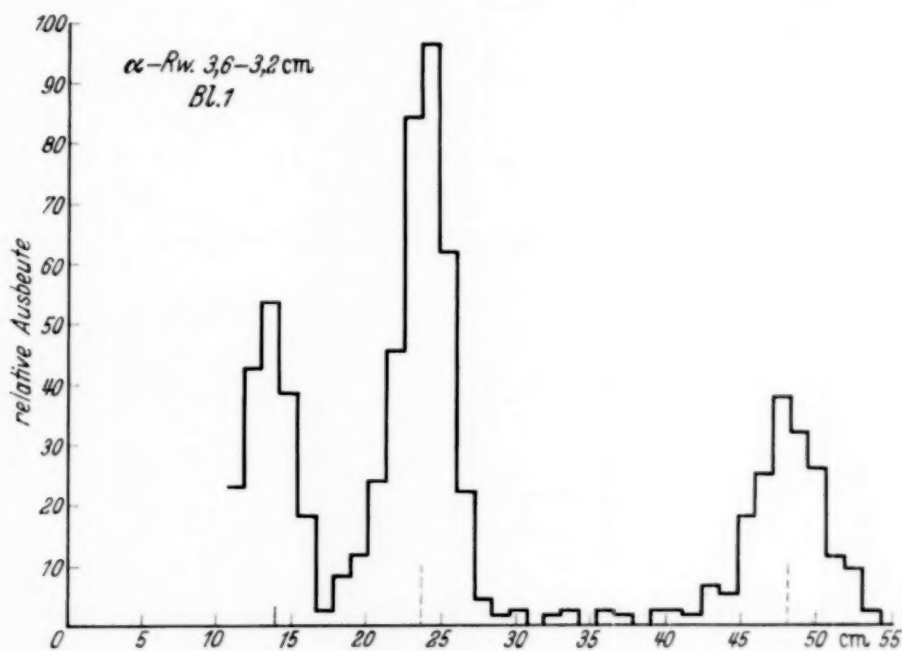


Fig. 7. Reichweite der Protonen.

erträglicher Expositionszeit zu erhalten, mußte mit zwei Lagen Aluminiumschaum gearbeitet werden. Das wirksame  $\alpha$ -Energieintervall betrug daher etwa 400 000 e-Volt. Bei den folgenden Versuchen konnte ein Präparat von im Mittel 25 Millicurie benutzt werden. Um das Auftreten von Resonanzen besser verfolgen zu können, kam bei weiteren Versuchen nur eine Lage Aluminiumschaum zur Verwendung; der Energiebereich der  $\alpha$ -Strahlung hatte daher bei allen folgenden Versuchen eine Breite von etwa 200 000 e-Volt.

Die Ergebnisse der Versuchsserie mit dünner Aluminiumschicht sind in den Fig. 7 bis 20 dargestellt. Für jede Kurve wurden im Mittel ungefähr 300 Teilchen gezählt, für die ganze Arbeit betrug die gezählte Teilchenzahl über 7000. Um die einzelnen Versuche miteinander vergleichen zu können, mußte auf den Platten immer das gleiche Flächenstück (6,5 cm<sup>2</sup>) ausgezählt

Fig. 8.

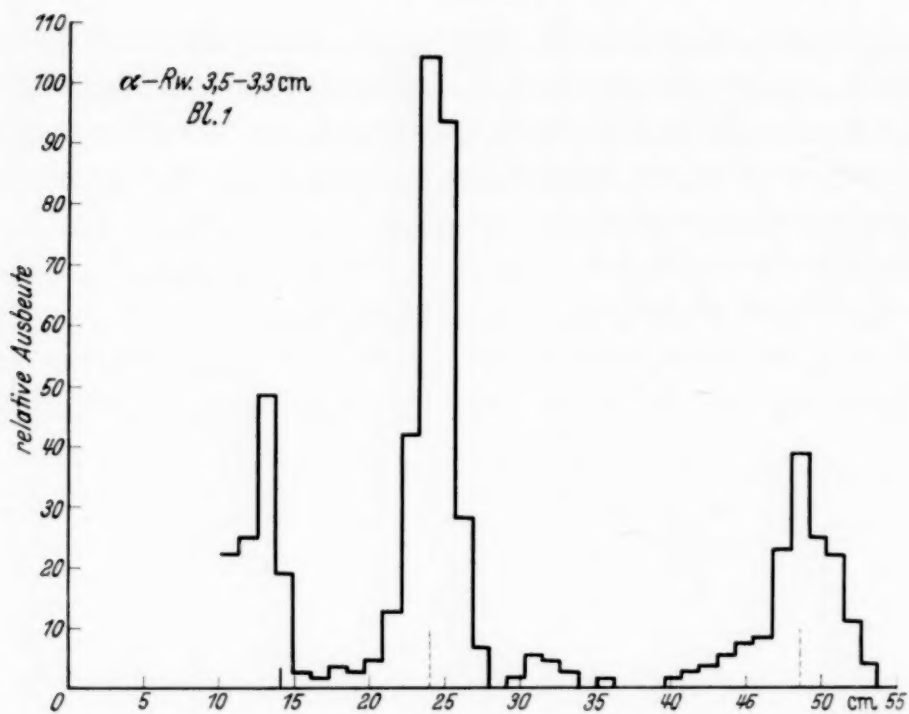


Fig. 9.

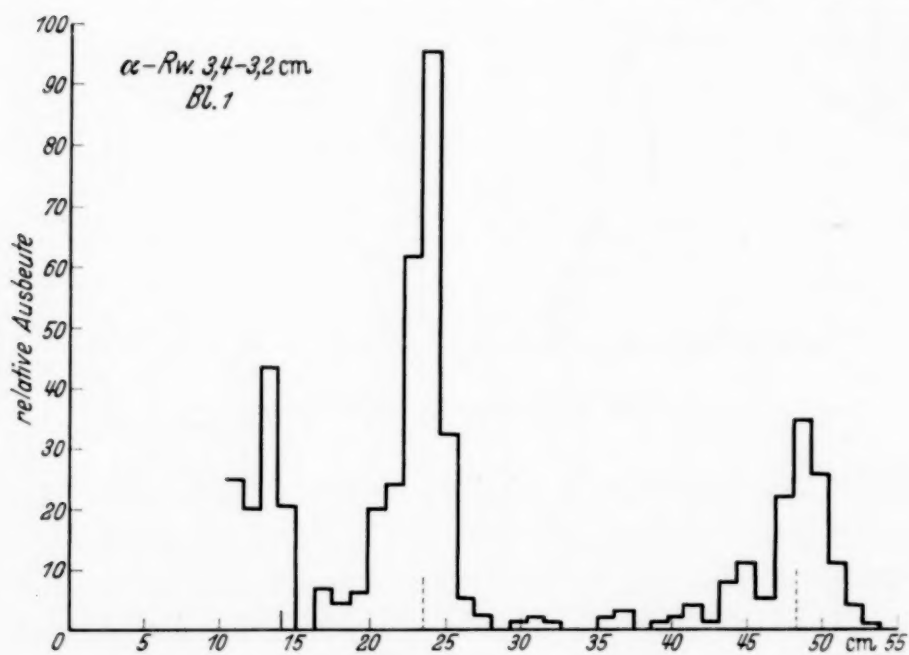


Fig. 10.

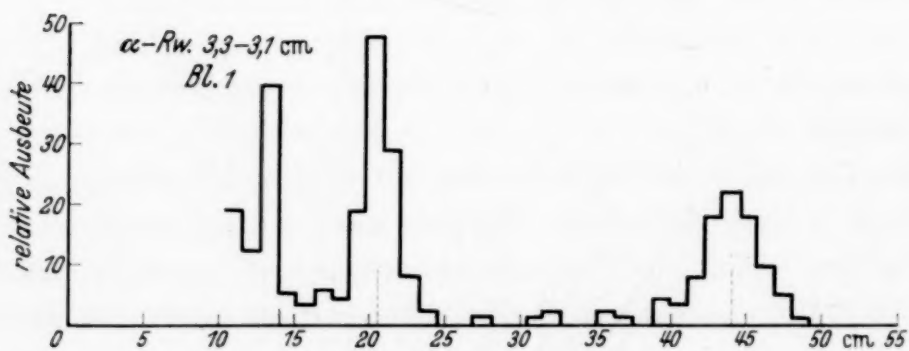


Fig. 8 bis 10. Reichweite der Protonen.



Fig. 11.

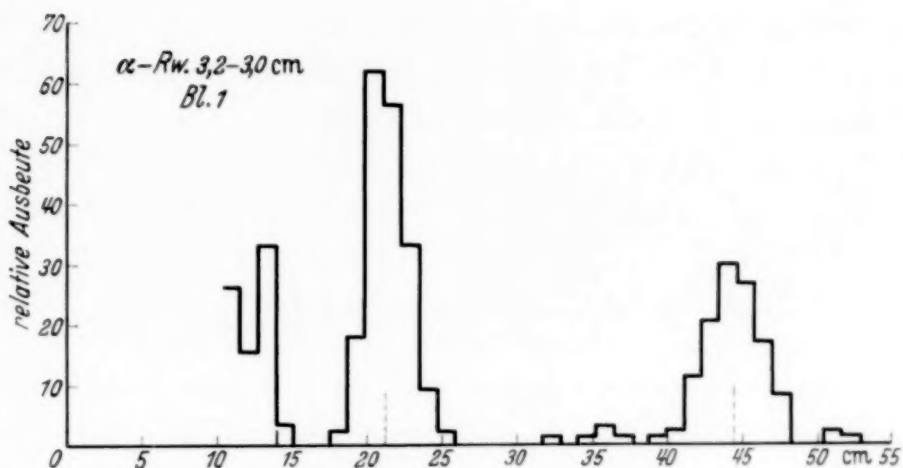


Fig. 12.

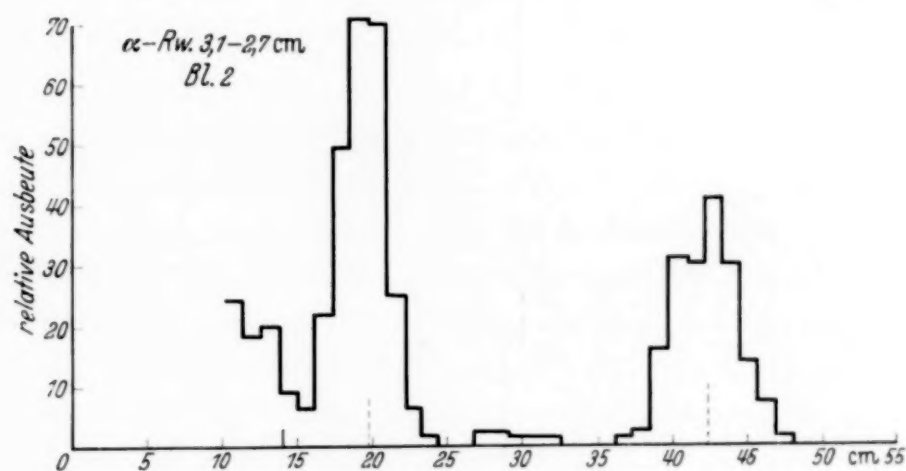


Fig. 13.

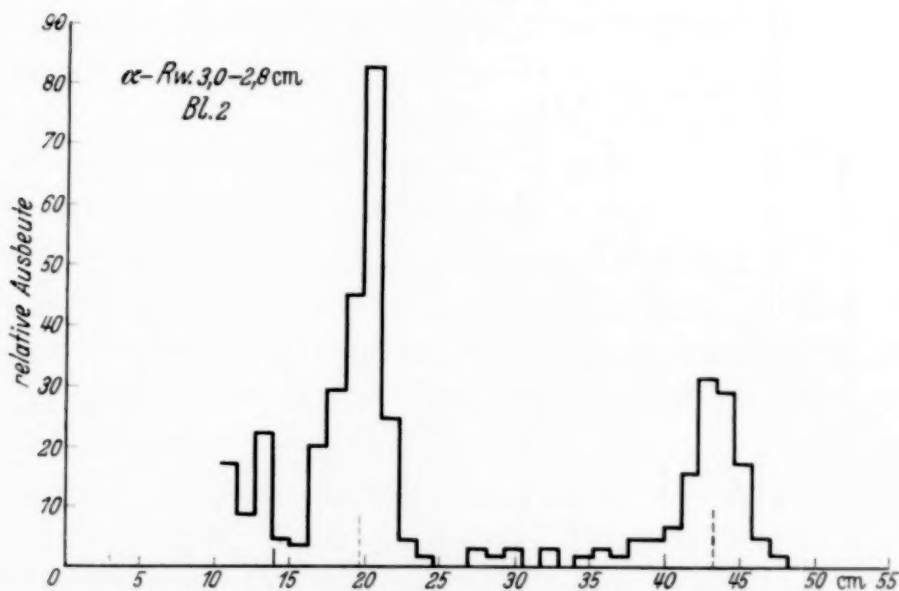


Fig. 11 bis 13. Reichweite der Protonen.

werden. Außerdem wurde schon bei der Durchführung der Versuche darauf geachtet, daß immer ungefähr die gleiche Zahl von  $\alpha$ -Teilchen zur Wirkung kam, d. h. daß das Produkt aus Millicurie und Stunden konstant blieb.

Fig. 14.

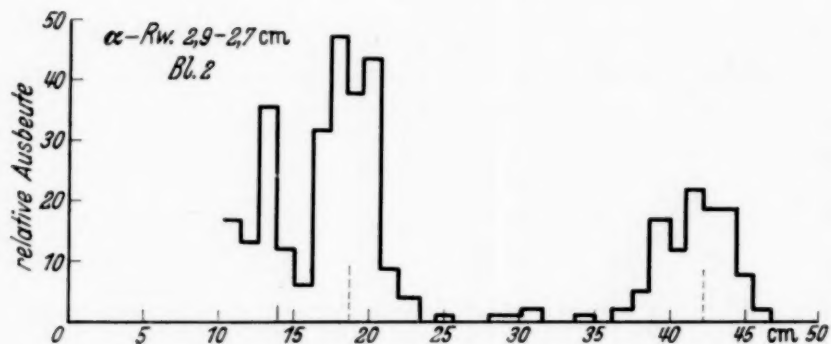


Fig. 15.

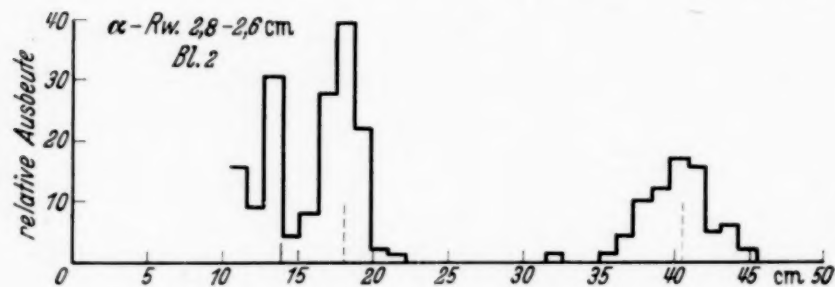


Fig. 16.

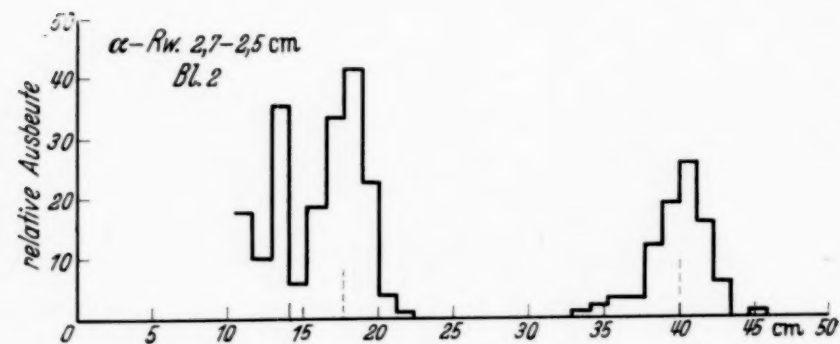


Fig. 17.

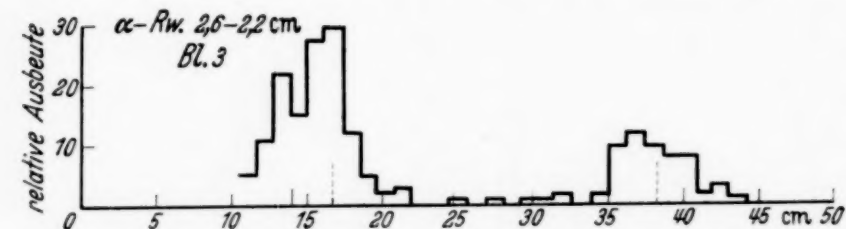


Fig. 18.

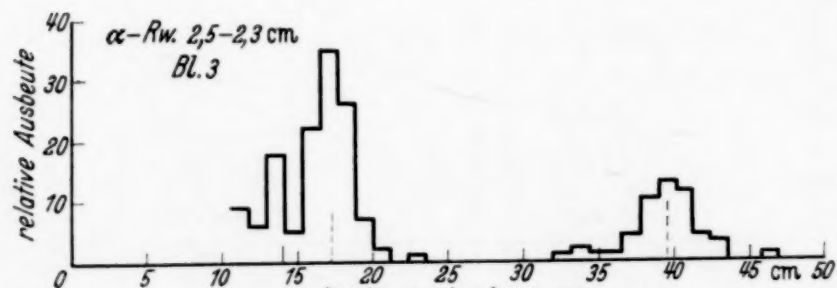


Fig. 14 bis 18. Reichweite der Protonen.

Die folgenden Kurven geben als Abszisse die Protonenreichweite in cm an, als Ordinate die relative Ausbeute, welche ungefähr mit der gezählten Teilchenzahl übereinstimmt.

Betrachtet man die ersten drei Kurven (Fig. 7, 8, 9), welche durch Auszählen der Platten von Blende 1 aus den ersten drei Versuchen stammen, so sieht man überall fast denselben Verlauf. Das Reichweitenende der langen Gruppe kann mit 52,5 cm angenommen werden, zwischen 42 und 28 cm sind fast gar keine Teilchen, bei 26 cm endigt der Steilabfall der kurzen Gruppe, die bis etwa 21 cm hinunterreicht. Der Anstieg, der bei den Kurven 8 und 9 erst bei 14 cm beginnt, zeigt sich bei Kurve 7 schon bei 16 cm. Da Teilchen in diesem Gebiet unmöglich von einer Verseuchung herrühren können, scheint es bei den höchsten  $\alpha$ -Energien (über 5,20 MeV) noch eine dritte Protonengruppe zu geben. Zur besseren Übersicht wurden noch die Mittellinien der Gruppen eingezeichnet. Bei der langen Gruppe befinden sie sich zwischen 48 und 49 cm, bei der kurzen zwischen 23 und 24 cm.

Gehen wir nun zu den nächsten Kurven über, so findet man, daß die Reichweiten beider Gruppen kürzer geworden sind. Für die lange Gruppe beträgt sie 47 cm, für die kurze 22,5 cm. Fassen wir die Kurven 10 bis 14 zusammen, so zeigt sich wieder bei allen ein ähnlicher Verlauf. Die Mittellinien liegen zuerst bei 44 und 21 cm, dann bei 43 und 20 cm. Die Protonenreichweiten nehmen also mit der  $\alpha$ -Energie ein wenig ab. Zwischen beiden Gruppen sind wieder fast keine Teilchen. Kurve 14 zeigt bereits eine Verlagerung der Gruppen gegen kürzere Reichweiten und deutet das Aufsteigen eines kürzeren Paares von Protonengruppen an.

Bei der Kurve 15, also der nächstkleineren  $\alpha$ -Energie, sind die Reichweitenenden bei 47 und 22,5 cm bereits verschwunden und die neuen Gruppenenden zeigen sich bei 43 und 19 cm. Dies bleibt so bis zu einer maximalen  $\alpha$ -Reichweite von 2,5 cm. Kurve 17 ist wegen des weiten  $\alpha$ -Energieintervalls (400000 e-Volt) und der geringen Ausbeute sehr verwaschen. Kurve 18 hingegen zeigt die Gruppen mit 19 und 43 cm Reichweite noch ganz gut.

Die letzten beiden Kurven (Fig. 19 und 20) zeigen nur noch wenige Teilchen. Die kurze Gruppe wandert schon in die Verseuchung hinein und zeigt etwa 16 cm Reichweite; das Ende der langen Gruppe kann mit ungefähr 39 cm angegeben werden.

Bei  $\alpha$ -Reichweiten von 2,2 bis 2,0 cm wurden nur noch 10 Teilchen der langen Gruppe mit Reichweiten zwischen 33 und 38 cm gefunden. Das schnellste Teilchen der kurzen Gruppe hatte 16 cm Reichweite.

Unter 2,1 cm  $\alpha$ -Reichweite wurden dann gar keine Bahnsuren über 14 cm Reichweite mehr gefunden, außer solchen von sehr geringer Korn-dichte und sehr großen Reichweiten, welche durch kosmische Ultrastrahlung ausgelöst wurden.

Wie schon früher erwähnt, wurde die millimeterweise Verkürzung der  $\alpha$ -Reichweiten durch Einlassen von Luft bewirkt. Stickstoffprotonen von über 14 cm kamen auch bei dem höchsten verwendeten Innendruck von 105 mm Hg nicht vor, was auch andere Autoren fanden<sup>1)</sup>.

Das sprunghafte Wandern der Reichweitenenden und der Mittellinien (Fig. 21) deutet das Vorhandensein von Resonanzen an. Um jedoch genauere Schlüsse ziehen zu können, wurde sowohl für die kurze als auch für die lange Protonengruppe eine Ausbeutekurve aufgestellt, welche die relative Pro-

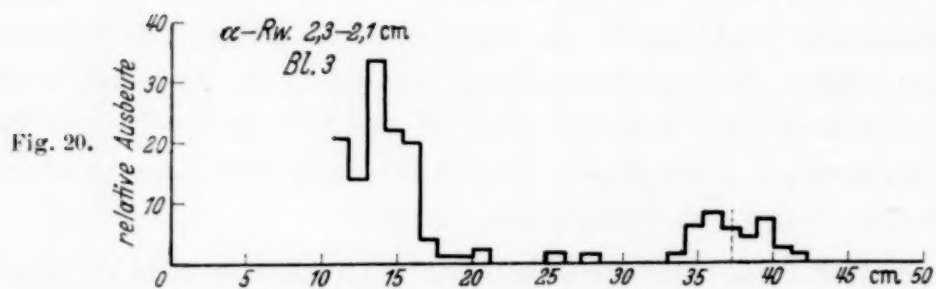
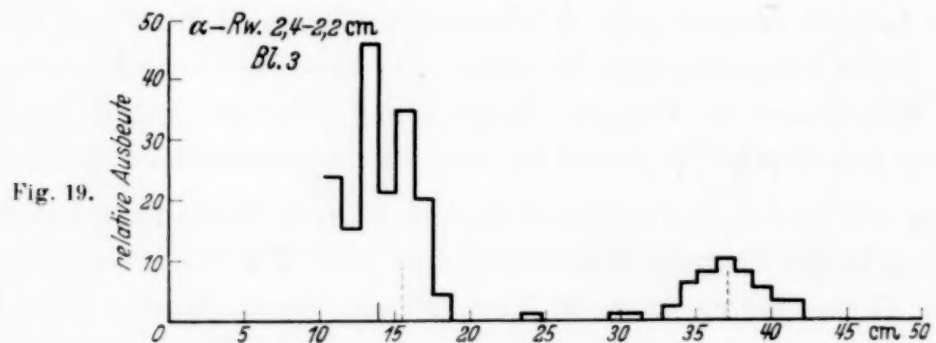


Fig. 19 und 20. Reichweite der Protonen.

tonenausbeute als Funktion der wirksamen  $\alpha$ -Reichweite zeigt. Beide Kurven (Fig. 22a und 22b) zeigen genau denselben Verlauf. Das Ausbeuteverhältnis beider Protonengruppen ist 1 : 2.

Bei keinem der untersuchten  $\alpha$ -Intervalle von 3,6 bis 2,1 cm war die Protonenausbeute Null. Im ganzen sind drei oder vier  $\alpha$ -Bereiche, welche viele Protonen auszulösen vermögen, während die dazwischenliegenden weniger oder vielleicht auch gar keine Protonen erzeugen können.

Diese Ausbeuteschwankung kann als Resonanzeffekt zwischen ganz bestimmten Energien der einfallenden  $\alpha$ -Partikeln und den Anregungszuständen des Zwischenkerns  $^{31}_{15}\text{P}^*$  ( $^{27}_{13}\text{Al} + ^4_2\text{He}$ ) gedeutet werden<sup>2)</sup>. Jeder dieser Zustände kann sich dann unter Emission eines Protons auflösen, so daß zum Schluß der  $^{30}_{14}\text{Si}$ -Kern in seinem Grundzustand oder in einem angeregten Zustand übrigbleibt. Beim Übergang in den Grundzustand wird die frei werdende Energie in Form von  $\gamma$ -Strahlung diskreter Energie

<sup>1)</sup> F. Prankl, Dissertation 1937; E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1932.

— <sup>2)</sup> N. Bohr, Nature **137**, 244, 1936.



abgegeben. Bothe und Becker<sup>1)</sup> haben bei ihren Aluminiumuntersuchungen auch tatsächlich eine  $\gamma$ -Strahlung nachweisen können.

Die Kurven der Fig. 21 und 22 zeigen, daß die Resonanzgebiete eine beträchtliche Breite besitzen und sich sogar etwas überlappen (das würde anzeigen, daß der Zwischenkern  $^{31}_{15}\text{P}^*$  nur von sehr kurzer Lebensdauer ist), doch kann wegen der Inhomogenität des Aluminiumschaums kein eindeutiges Urteil darüber gefällt werden.

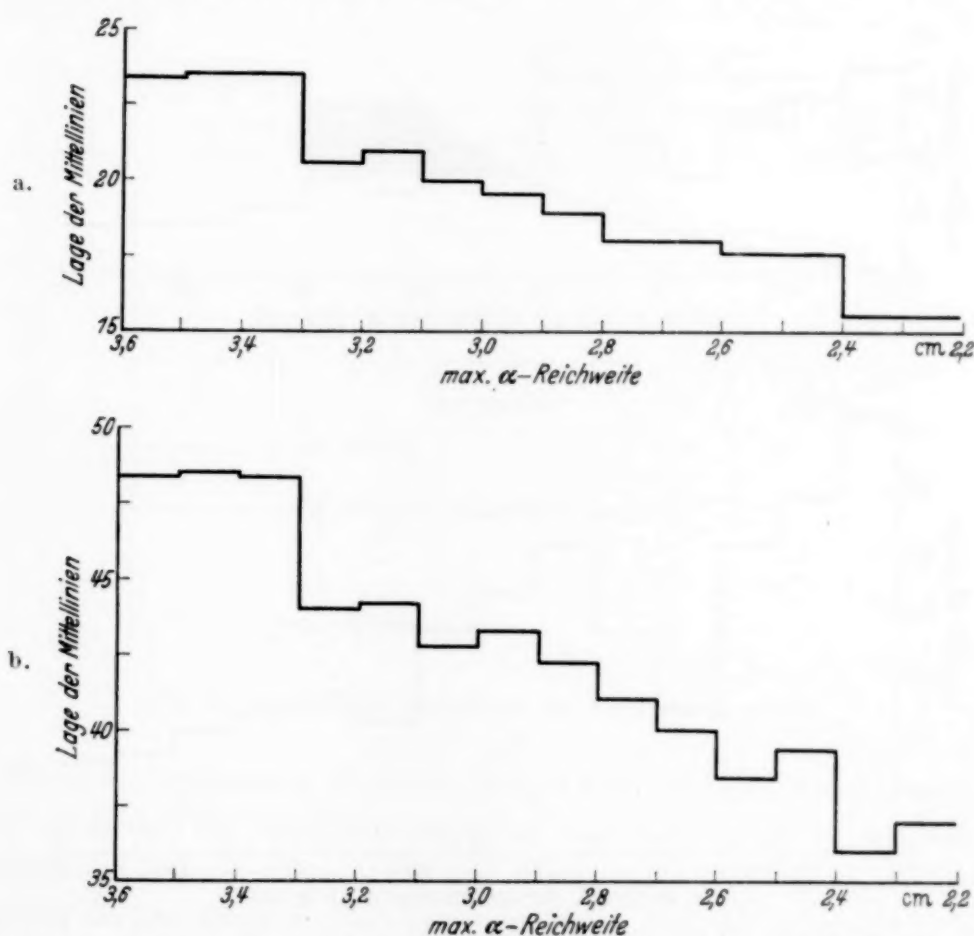


Fig. 21 a und b. Lage der Mittellinien für die kurze und lange Protonengruppe.

Auf Grund der Ausbeutestatistik und aus der genauen Betrachtung der Reichweitkurven, bei der besonders der Gang der Mittellinien und der Reichweitenenden berücksichtigt wurde, lassen sich folgende vier Resonanzgebiete angeben:

	Resonanzintervall	Mittlere Resonanzenergie
I	3,6—3,3 cm	5,14 MeV
II	3,2—2,9	4,70
III	2,8—2,5	4,37
IV	2,4—2,1	3,92

<sup>1)</sup> W. Bothe u. H. Becker, Naturwiss. **31**, 705, 1930.

Für die Energietönung ( $Q$ ) des Prozesses gilt bei rechtwinkliger Beobachtung der Protonen folgende bekannte einfache Beziehung:

$$Q = \frac{m+4}{m+3} \left( E_p - \frac{m-1}{m+4} E_a \right).$$

Die Protonenenergien bzw. Geschwindigkeiten wurden aus der Reichweite-Geschwindigkeitskurve von Duncanson<sup>1)</sup> entnommen (auf 0° C. umgerechnet). Die  $\alpha$ -Energien, wie erwähnt, aus der Arbeit von Meyer (l. c.)

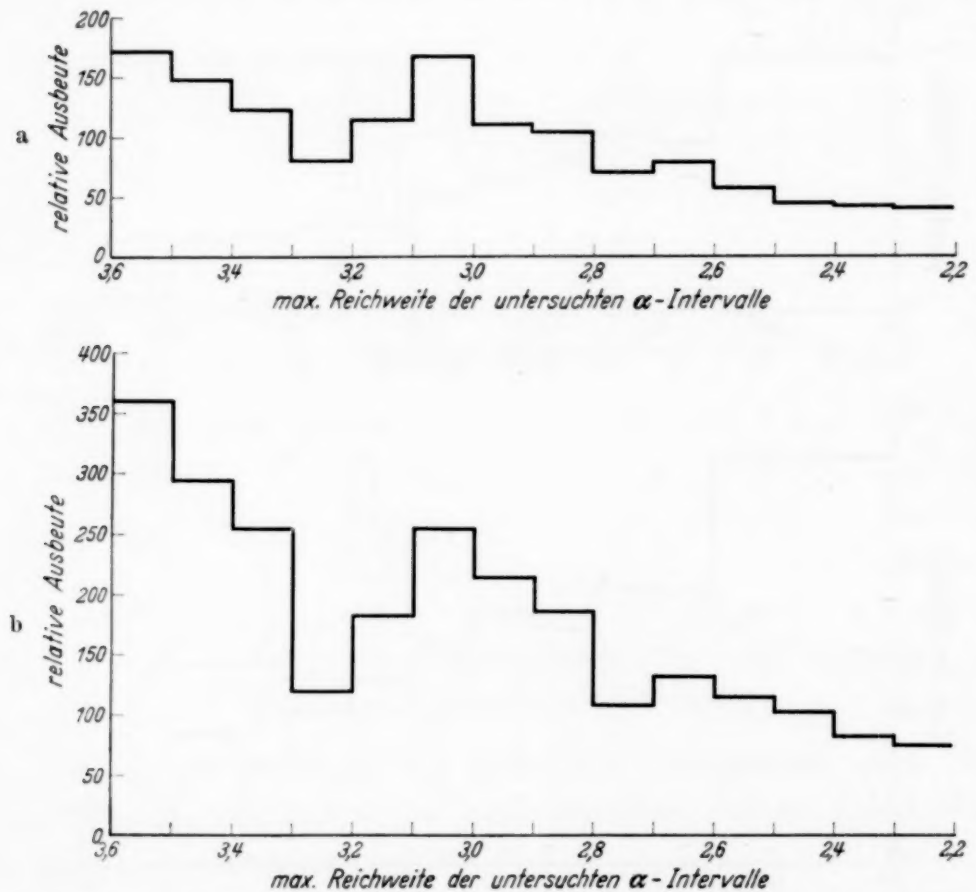


Fig. 22 a und b. Ausbeutekurve für die lange und kurze Protonengruppe.

In folgender Tabelle sind die Energietönungen für jedes  $\alpha$ -Resonanzniveau ausgerechnet. Sie entsprechen der Differenz der Bindungsenergie des Protons im Aluminiumkern und der Bindungsenergie des  $\alpha$ -Teilchens im neugebildeten Siliciumkern.

Tabelle 1. Reichweiten- und Energiewerte für die 4 Resonanzgebiete.

$\alpha$ -Rw.	$\alpha$ -E.	$H_k$ -Rw.	$H_k$ -E.	$Q_k$	$H_1$ -Rw.	$H_1$ -E.	$Q_1$
3,50 cm	5,14 MeV	26,0 cm	4,36 MeV	+0,04 MeV	52,5 cm	6,52 MeV	+2,27 MeV
3,05	4,70	22,5	4,01	+0,07	47,0	6,13	+2,25
2,75	4,37	19,0	3,63	-0,04	43,0	5,81	+2,21
2,35	3,92	16,0	3,28	-0,01	39,0	5,50	+2,28

<sup>1)</sup> W. E. Duncanson, Proc. Camb. Phil. Soc. **30**, 102, 1934.

Für die ganz kurze Protonengruppe des ersten Versuchs mit etwa 15 cm Reichweite ergibt sich als Energietönung  $Q_{kk} = -1,15$  MeV.

Die ganzen Ergebnisse lassen sich anschaulich an Hand des Gamow'schen Potentialberges (Fig. 23) darstellen.

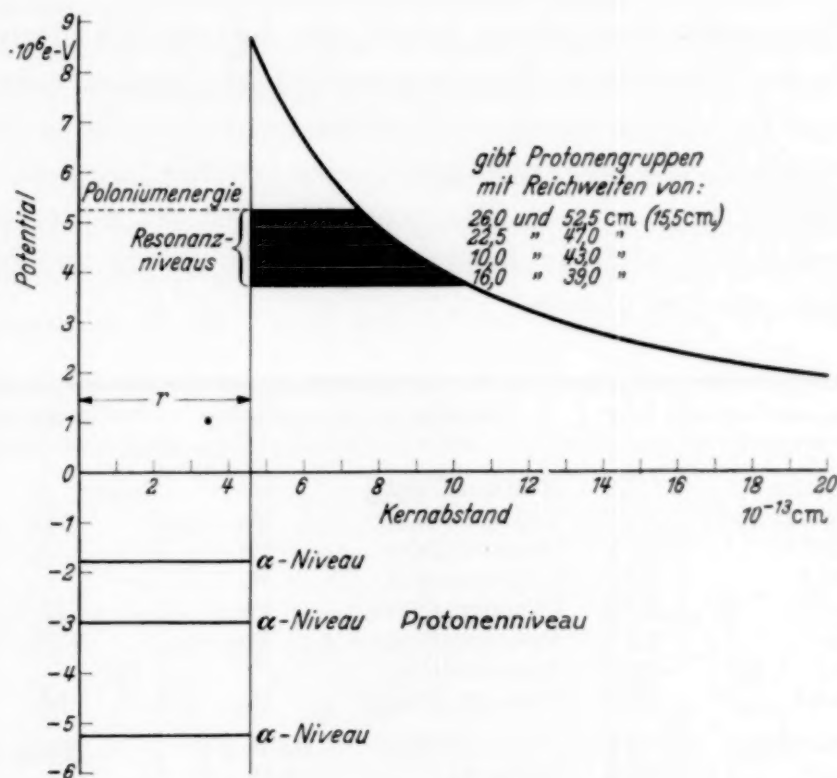


Fig. 23. Graphische Darstellung der Versuchsergebnisse.

Wenn die emittierten Protonen immer vom gleichen Kernniveau ausgehen, so deuten die Energietönungen an, daß das  $\alpha$ -Teilchen, welches die Umwandlung bedingt, in eines der drei Kernniveaus fällt, die in der Fig. 23 graphisch dargestellt sind. Man kann annehmen, daß der entstehende Kern dann in einer oder mehreren Stufen in den Grundzustand übergeht und dabei  $\gamma$ -Strahlen von diskreter Wellenlänge emittiert werden. Die vier Resonanzstellen sind in der Figur ebenfalls eingezeichnet und haben eine Breite von 300 000 bis 400 000 e-Volt.

*Vergleich mit anderen Arbeiten.* Um die Ergebnisse anderer Autoren mit dieser Arbeit vergleichen zu können, mußten alle Reichweitenwerte, welche nach vorwärtiger Richtung erhalten wurden, auf  $90^\circ$  umgerechnet werden. Die benutzte Formel gibt Haxel in einer Arbeit<sup>1)</sup> vom Jahre 1933 an.

$$v' = v^3 - \frac{2M}{m+4} v \cdot V.$$

<sup>1)</sup> O. Haxel, ZS. f. Phys. **83**, 323, 1933.

Es bedeuten  $M$  und  $m$  die Atomgewichte des  $\alpha$ -Teilchens und des Aluminiumkerns,  $V$  die Geschwindigkeit des  $\alpha$ -Teilchens,  $v'$  und  $v$  die Protonengeschwindigkeit unter neunziggrädiger und vorwärtiger Richtung.

Da die Autoren nicht alle die auslösende  $\alpha$ -Energie angeben, gibt die Übersicht (Tabelle 2) nur angenäherte Werte.

Die Übereinstimmung dieser Arbeit mit der von Chadwick und Constable auf elektrischem Wege gewonnenen ist geradezu quantitativ, wenn auch auf die Angaben der vierten Resonanzgruppe kein allzugroßer Wert gelegt werden darf. Die Protonengruppen zeigen fast dieselben Reichweiten, ebenso stimmen die maximalen Resonanzreichweiten der  $\alpha$ -Strahlen (3,6, 3,2, 2,8 und 2,4 cm mittlerer Reichweite) und die Energietönungen mit dieser Arbeit sehr gut überein.

Tabelle 2

Autor	Jahr	Methode	$\alpha$ -Quelle	Protonenreichweitengruppen		
Pose, Diebner	1932	Hoffm.-Elektr.	Po			
Chadwick, Constable	1932	Röhrenelekt.	Po	16	19	23
Steudel	1932	Geiger-Zähler	Po			
Hafstad	1933	Röhrenelekt.	Po			
Steppan	1935	Photogr. Platte	Po	14	18	22
Kanne	1937	Röhrenelekt.	Po	(13)	17	19
Prankl	1937	Röhrenelekt.	Po	15		
Merhaut	1938	Photogr. Platte	Po	15	16	19 22
Ortner, Stetter	1934	Röhrenelekt.	Ra B + C	Nicht vergleichbar		
Haxel	1934	Zählrohr	Th B + C	"	"	"
Duncanson, Miller	1934	Röhrenelekt.	Ra B + C	"	"	"
Livingston, Bethe	1937	Referat				

Die zwei früheren photographischen Arbeiten haben ungefähr die gleichen Ergebnisse, was die Protonenreichweiten anbelangt; die erhaltenen Kurven sehen jedoch wegen der Reichweitenverzerrung wesentlich anders aus.

Bei der Arbeit von Steppan konnten wohl untere Grenzen der Resonanzbereiche, jedoch keine oberen gefunden werden. Die angegebenen Energietönungen stimmen gut überein.

Blau und Wambacher glaubten eine Gruppe zwischen 25 und 36 cm gefunden zu haben, die jedoch nicht bestätigt werden konnte.

Die Arbeit von Kanne<sup>1)</sup> zeigt in bezug auf den Resonanzcharakter den gleichen Verlauf, die Protonengruppenreichweiten sind aber alle beträchtlich kürzer.

Prankl<sup>2)</sup>, der seine Versuche in dicker Schicht ausführte, findet ebenfalls den völlig gleichen Aufbau der beiden großen Gruppen. Außerdem findet er bei den höchsten  $\alpha$ -Energien das Auftreten einer dritten Protonen-

<sup>1)</sup> W. R. Kanne, Phys. Rev. **52**, 266, 1937. — <sup>2)</sup> F. Prankl, Dissertation 1937.



gruppe von 15 cm mit einer Energietönung von  $-1,20$  MeV, welche auch in dieser Arbeit bei der höchsten  $\alpha$ -Energie gefunden wurde. Diese Protonengruppe wurde sonst nur von Autoren gefunden, welche energiereichere  $\alpha$ -Quellen als Polonium benutzten. Prankl glaubte noch, die früher von Kirsch und später von Pose beschriebene Gruppe mit etwa 57 cm Reichweite angedeutet zu haben, die in dieser Arbeit nicht gefunden werden konnte. Die Energietönungen stimmen relativ gut überein. Das erste und dritte Resonanzintervall fällt in den Bereich des ersten und vierten dieser Arbeit, während sein zweites hier in zwei aufgespalten erscheint.

Die scharfen Poseschen Resonanzgruppen stehen mit den hier gefundenen Resultaten in Widerspruch, doch stimmen seine Reichweitenenden der Gruppen A, B und C mit hier gefundenen überein. Die von ihm an-

Übersicht

Reichweite in cm (0°, 760 mm Hg)	Resonanzschwellen (cm)				Energietönungen (MeV)			
23 39 43 47 52 (56)	3,6	3,35	2,8	2,30	0,0	3,5		
23 38 43 47 52 (56)	3,6	3,2	2,8	2,4	-0,1	2,3		
22 36 41 46 51					0,0	2,2		
19 35 41 45 47 (57)	3,6	3,2	2,8	2,4	-1,2	0,0	2,0	2,5
22 39 43 47 52 (57)	3,6	3,2	2,8	2,4	-1,15	0,01	2,25	
da andere $\alpha$ -Quelle					-2,5	-1,3	0,0	2,0
" " " "					-2,6	-1,1	0,0	2,3
" " " "	5,1	4,1	3,6	3,2	-2,7	-1,5	-0,1	2,07
	5,1	4,1	3,6	3,2	-2,49	-1,32	-0,02	2,26

gegebenen Resonanzreichweiten passen angenähert in die hier gefundenen  $\alpha$ -Resonanzbereiche hinein.

Hafstad <sup>1)</sup> findet bei orientierenden Versuchen im wesentlichen die gleichen Resultate wie Pose.

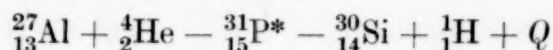
Daß Stendel keinen Resonanzeffekt findet, mag wohl in seinen schlechten Winkelbedingungen und den relativ wenigen Meßpunkten liegen.

Die mit energiereicheren  $\alpha$ -Strahlen als Polonium durchgeführten Versuche <sup>2) 3) 4)</sup> sind bezüglich ihrer Protonenreichweiten nicht direkt mit dieser Arbeit vergleichbar. Die Energietönungen stimmen gut mit den hier erhaltenen überein, außerdem gibt es bei den höheren  $\alpha$ -Energien noch eine solche mit etwa  $-2,6$  MeV. Außer den vier in dieser Arbeit gefundenen  $\alpha$ -Resonanzgebieten gibt es nach Duncanson und Miller noch solche mit 6,61 und 5,75 MeV maximaler Energie.

<sup>1)</sup> L. R. Hafstad, Phys. Rev. **44**, 201, 1933. — <sup>2)</sup> G. Ortner u. G. Stetter, ZS. f. Phys. **89**, 708, 1934. — <sup>3)</sup> O. Haxel, ebenda **88**, 346, 1934; **90**, 373, 1934. — <sup>4)</sup> W. E. Duncanson u. H. Miller, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 396, 1934.

Die in einer Zusammenfassung von Livingston und Bethe<sup>1)</sup> angeführten Werte stimmen sehr gut mit den hier gefundenen überein.

*Zusammenfassung.* Es wird mit Hilfe einer speziell für kernphysikalische Zwecke entwickelten photographischen Plattensorte und einer exakt gearbeiteten Apparatur versucht, die Protonenausbeute als Funktion der wirksamen  $\alpha$ -Energie, für den Prozeß



zu ermitteln, sowie die jeweilige Reichweitenverteilung der ausgelösten Protonen aufzustellen.

Aus den erhaltenen Statistiken der lückenlos geschlossenen Versuchsserie, bei welcher in Abständen von 1 mm Reichweite 20 verschiedene, schmale  $\alpha$ -Energiebereiche untersucht wurden, ergab sich das Vorhandensein von vier Resonanzgebieten mit Maximalreichweiten von

3,6, 3,2 2,8 und 2,4 cm

und einer mittleren Breite von 300000 bis 400000 e-Volt.

Die zugehörigen Protonenreichweiten ergaben sich zu

15,5 cm

26,0, 22,5, 19,0 und 16,0 cm

52,5, 47,0, 43,0 „ 39,0 „

Die Energietönungen für die, den drei großen Protonengruppen entsprechenden, Umwandlungsprozesse betragen

$$Q_{kk} = -1,15 \text{ MeV}, Q_k = +0,01 \text{ MeV}, Q_1 = +2,25 \text{ MeV}.$$

Die Versuchsergebnisse werden an Hand des Gamowschen Potentialberges gedeutet und schließlich mit den anderen Arbeiten verglichen. Dabei fällt besonders die gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Chadwick und Constable auf, die ihre Werte durch elektrische Meßmethoden erhielten.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Kirsch, Herrn Prof. Dr. Georg Stetter und Frau Dr. Herta Wambacher bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, ihre Anteilnahme und manchen wertvollen Ratschlag zu größtem Dank verpflichtet.

Wien, II. Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1939.

---

<sup>1)</sup> M. St. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. of Mod. Phys. **9**, 246, 1937.